ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(Section des Sciences physiques)

## DE LA

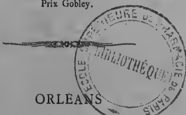
# DISSOCIATION



PAR

H. CAUSSE

Pharmacien de 1re classe. — Diplôme supérieur.
Ancien interne lauréat des Hôpitaux et de l'École supérieure de pharmacie de Paris
Prix Gobley.




ORLÉANS
IMPRIMERIE DE G. JACOB, P. PIGELET, SUCCESSEUR
8, RUE SAINT-ÉTIENNE, 8

1894

# DE LA DISSOCIATION

## Juges du Concours

---

M. RICHE, *président*.

| | |
|---|---|
| MM. JUNGFLEISCH. | MM. VILLIERS-MORIAMÉ. |
| BOUCHARDAT. | JACQUEMIN. |
| MOISSAN. | MASSOL. |

---

## Juges Suppléants

| | |
|---|---|
| MM. LE ROUX. | MM. GAUTIER. |
| LEIDIÉ. | BÉHAL. |

---

## Secrétaire

M. MADOULÉ.

---

## Candidats

| | |
|---|---|
| MM. ASTRE. | MM. MESLANS. |
| BERTHELOT. | MOUREU. |
| CAUSSE. | OUVRARD. |
| IMBERT. | |

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(Section des Sciences physiques)

DE LA

# DISSOCIATION

PAR

H. CAUSSE

Pharmacien de 1re classe. — Diplôme supérieur.
Ancien interne lauréat des Hôpitaux et de l'École supérieure de pharmacie de Paris
Prix Gobley.



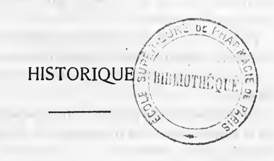

ORLÉANS
IMPRIMERIE DE G. JACOB, P. PIGELET, Successeur
8, rue Saint-Étienne, 8

1894

## DE

# LA DISSOCIATION

## HISTORIQUE




La dissociation comme toutes les grandes découvertes a son histoire ; née d'un fait, observé par un physicien, qui pouvait difficilement en comprendre toute la portée à l'époque de l'observation, elle tombait en pleine période d'enfantement.

Les théoriciens de la première moitié de ce siècle, Dumas, Berzélius, Liebig, Gerhard, Laurent, occupés à fonder la chimie actuelle, à déblayer la route s'encombrant chaque jour de corps nouveaux, à les classer et les sérier, prêtèrent une médiocre attention à l'expérience de Growe.

Seul Berzélius y jeta les yeux, et la rapprocha d'autres phénomènes à peu près semblables ; n'y comprenant rien, ne pouvant trouver une loi ou une formule pour englober tous ces faits, il chercha sa satisfaction dans les mots, et inventa celui de catalyse.

La dissociation se trouva ainsi voilée par un mystère, jusqu'au jour où un homme de génie sut ramener le mystérieux à la réalité, et trouver une explication aussi remarquable par la simplicité que par les conséquences.

Une grande découverte n'est pas l'œuvre d'un seul homme; avant d'éclore, elle a subi une sorte d'incubation dans plusieurs cerveaux. Chacun y apporte quelque chose, et finalement survient un grand esprit qui réunit le tout et émet une formule générale.

Tel est le cas de la gravitation universelle pressentie, et démontrée expérimentalement par Hoocke.

Newton eut la gloire de la codifier en inventant le calcul intégral.

La découverte des glycols a été la conséquence immédiate de la généralisation des travaux de M. Berthelot, et de Williamson sur la glycérine.

La théorie atomique, comme nous le verrons, est l'œuvre de toute une génération d'illustres chimistes.

Nous pourrions poursuivre longtemps ainsi, et passer en revue les principales découvertes ; bien que nous nous contentions de les indiquer sommairement, nous serions conduits hors des cadres d'une thèse. Cependant présenter la dissociation comme l'œuvre d'un seul homme, serait une injustice. Elle occupe une si grande place, elle a touché à tant de questions, que, quelle que soit la fécondité d'un savant, son génie, et son activité, il n'aurait pu suffire à l'énorme travail qu'a nécessité l'établissement des lois de la dissociation.

A côté de Deville, nous devons signaler des collaborateurs tels que Debray, MM. Troost, Hautefeuille, Ditte, Isambert etc. — et ce n'est pas tout ; Wurtz a apporté son contingent, M. Berthelot a trouvé l'occasion d'appliquer la thermochimie. Bref, les uns pour soutenir leurs théories, les autres pour

critiquer, tous les plus illustres chimistes de la seconde moitié du siècle sont mêlés à la dissociation, et nous verrons que par un concours de circonstances, ceux de la première moitié se livrèrent bataille sur cette question.

Le physicien Growe avait observé qu'un globule de platine incandescent projeté dans l'eau, la décompose partiellement en ses constituants, hydrogène et oxygène.

Berzélius en donna l'explication suivante. Si, dit-il, le platine décompose l'eau, c'est en vertu de la force catalytique, dont ce métal offre d'ailleurs de nombreux exemples.

Que veut dire le mot catalytique ? On y chercherait vainement autre chose qu'un mot grec, avec la signification de destruction.

C'est un de ces mots vagues et mystérieux, comme on en rencontre dans les sciences à leurs débuts, inventés pour servir de passeport à des expériences incomplètes.

Si Berzélius était fécond en conceptions théoriques, ses contemporains étaient loin de partager toutes ses idées. Sa théorie électrochimique s'effondrait devant les progrès de la science, et la force catalytique, au lieu de satisfaire Liebig, l'irritait.

Par l'intermédiaire de Wœlher, Liebig était devenu l'ami de Berzélius ; mais leur amitié était subordonnée aux théories scientifiques,

Aussi quand il s'agit du mot catalyse, Liebig imprima dans son dictionnaire un article très violent, et Berzélius répondit en publiant un jugement sur Liebig et ses travaux, sorte d'appréciation peu flatteuse.

Nous ne pouvons reproduire ici cette polémique, cependant comme elle représente la première phase de la dissociation, nous donnerons l'opinion de Berzélius sur la force catalytique, et nous la ferons suivre de la lettre que Wœlher adressa à Liebig au sujet de son article.

Elle résume l'état de la question et montre que faute d'expériences et de faits directs, on admettait la théorie du chimiste suédois.

« Nous avons donné, dit Berzélius, T. I. p. 110, dans son traité de chimie, à la cause de ces phénomènes le nom de *force catalytique*, tiré de καταλυω je détruis.

D'après les idées que nous venons d'exposer, les combinaisons chimiques dépendent des rapports électriques des éléments ; et si ces idées sont fondées, il est évident que la force catalytique agit principalement sur la polarité des atomes qui est augmentée, diminuée ou changée par elle. En d'autres termes, la force catalytique se manifeste par l'excitation des rapports électriques qui, jusqu'à présent, ont échappé à nos recherches.

F. Wœlher à J. Liebig,

« Je trouve peu aimable la façon dont tu exprimes ton désaccord avec les idées de Berzélius qui est ton ami personnel. Personne ne prétendra que nous partagions les vues d'un autre, fut-il la plus grande autorité. Mais il me semble que l'on ne devrait pas manifester son dissentiment d'une façon aussi cassante, surtout à l'égard d'un homme qui a tant fait pour le développement de la science, et dont les travaux sont les vrais fondements sur quoi la jeune génération bâtit actuellement.

« Dire crûment à un homme pareil qu'il exerce une influence fâcheuse sur les progrès de la science, ne peut être compté pour une politesse, encore moins pour une tentative de faire avancer la science.

« Avec cela je suis persuadé, que si tu lisais encore une fois l'article catalyse de Berzélius, tu reconnaîtrais que son opinion là-dessus ne diffère pas de la nôtre, qu'il a simplement cherché à montrer une relation entre divers ordres de phéno-

mènes que nous ne nous expliquons nullement, et qu'il ne croit pas plus que nous à une force particulière. C'est une idée heureuse d'avoir envisagé tous ces faits à un point de vue commun, et je considère qu'il rend service en éveillant l'attention et en excitant le désir de pénétrer le secret de ces phénomènes. A mon point de vue il n'a nullement « *posé une barrière aux recherches ultérieures* » comme tu le lui reproches.

« Il serait aussi prématuré, d'après moi, d'expliquer la catalyse en la ramenant à un simple phénomène de double décomposition, comme on le veut aujourd'hui, que d'admettre une force nouvelle. Je veux dire par là, que personnellement je ne crois à aucune des deux hypothèses, mais qu'il faut, avant de se prononcer, rassembler des faits et des résultats.

« Dans tous les cas, ceci peut se faire sans guerre et de la façon qui convient à deux bons amis qui causent ensemble et cherchent à se convaincre l'un à l'autre. »

Il était réservé au savant français Deville de lever le voile sous lequel se cachait la vérité ; et partant de l'expérience de Growe de mettre au jour l'une des découvertes les plus fécondes de ce siècle.

Le minerai de platine est une vraie mine de métaux rares ; outre ce métal on y rencontre l'Iridium, l'Osmium, le Rhodium et le Palladium.

Deville se proposa de débrouiller ce chaos, et de ses recherches, conduites avec une sagacité et une originalité surprenantes, sortirent plusieurs découvertes que Wurtz son émule et rival appelait « des surprises de creuset ».

Tout est singulier dans ces métaux, depuis leur groupement jusqu'à la faculté commune mais à des degrés différents, de produire des réactions chimiques.

On connait l'expérience de la lampe sans flamme, et celle

de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène avec production d'eau.

L'Iridium et le Rhodium sont plus énergiques encore ; en présence de la potasse alcoolique, ils dédoublent l'acide formique en eau et acide carbonique.

Deville institua des méthodes pour la séparation de tous ces métaux, elles lui donnèrent une grande quantité de platine avec lequel il répéta l'expérience de Growe.

Comme le physicien, il observa un dégagement d'hydrogène et d'oxygène, mais en calculant la température à laquelle le platine avait été porté, il la trouva voisine de 2500°. Cette température, bien supérieure à celle qui est nécessaire et suffisante pour décomposer l'eau, expliquait le dégagement gazeux.

Deville rapprocha cette décomposition des réactions qu'il avait observées à haute température, réactions pour la plupart en désaccord complet avec les idées reçues, et en particulier avec la classification de Thénard, basée sur la décomposition de l'eau par les métaux.

Le plomb ne décompose l'eau ni à la température ordinaire ni au rouge, mais au rouge blanc, il se forme de l'oxyde de plomb et de l'hydrogène se dégage.

La préparation du potassium par le procédé de Gay-Lussac et Thénard est aussi singulière ; admettre qu'au rouge le fer décompose la potasse en s'emparant de l'oxygène, c'est supposer à l'oxyde de fer une stabilité plus grande que celle de la potasse.

Tous ces problèmes se présentant à l'esprit du savant français fixèrent son attention, toutes ces anomalies nécessitaient des expériences et de longues réflexions.

Bien des chercheurs eussent hésité avant d'entreprendre une semblable besogne ; qui pouvait prévoir le résultat, quand

tout était à faire, quand le moindre sentier n'était tracé? Au lieu d'une riche moisson, c'était peut-être les déceptions que l'on allait récolter. N'importe, Deville s'engagea dans le dédale, il en sortit après quelques années rapportant la Dissociation.

Il est vrai que depuis longtemps il s'était fait la main pour ce sujet, comme le prouve ses recherches sur les densités de vapeur, et sur les réactions provoquées par les hautes températures ; dès 1860 il en recommande l'étude aux « jeunes gens qui demandent des travaux à leur imagination. »

On peut donc dire qu'il avait le pressentiment de la découverte ; comment passer du rêve à la réalité ? C'est ici que Deville, mit à contribution deux qualités maîtresses, la patience et la puissance d'invention.

La route était pénible, hérissée de difficultés, le but final très éloigné, à chaque étape il fallait faire le point. Le lecteur ne sera donc pas surpris de voir la dissociation passer par plusieurs phases, se perfectionner à chacune d'elle avant de prendre une forme définitive.

C'est ainsi que dès 1857, Deville considère les choses sous un jour nouveau. Lorsque les composés réagissent à haute température, ce n'est plus eux qui provoquent les réactions, mais les éléments qui les composent.

Par exemple, ce n'est pas la vapeur d'eau qui oxyde le plomb, mais l'oxygène provenant de sa décomposition.

Le potassium n'est pas mis en liberté de la potasse par le fer, mais simplement parce que, à la température de l'expérience, la potasse se trouve décomposée en ses éléments, oxygène et potassium. L'oxygène se porte en partie sur le fer, en partie il réoxyde le potassium, et cette explication est si vraie que l'expérience ne réussit, qu'à la condition de favoriser l'isolement du potassium de l'oxygène.

Cette nouvelle explication des réactions, jusque-là incom-

préhensibles, constitue la première phase de la dissociation. La théorie complète sortit peu à peu des recherches incessantes poursuivies tant par Deville que par ses collaborateurs. Nous avons vu qu'à haute température les corps composés sont résolus en leurs éléments, pendant le refroidissement une partie se recombine, en sorte qu'un composé peut exister en même temps que ses éléments; *c'est à la coexistence des corps reformés, et de leurs produits de décomposition, que l'on a donné le nom de dissociation.*

Deville inventa des procédés pour mettre ce point capital en relief. Il imagina le tube chaud — et froid. L'acide carbonique, par exemple, est décomposé au rouge dans le premier en acide carbonique, oxyde de carbone, oxygène et carbone. Au contact du tube refroidi par un courant d'eau, une portion des gaz se recombine, et la partie inférieure seule du tube froid se recouvre d'une couche de charbon.

Cependant l'équilibre final, entre l'action décomposante de la chaleur qui tend à résoudre un composé en ses éléments, et l'action chimique qui tend à les recombiner, dépend des proportions relatives des constituants, de la pression et de la température.

La constatation d'une tension *maxima fixe*, pour une température donnée, imprima à la dissociation une orientation nouvelle; en même temps elle prenait sa forme définitive, en la rapprochant des phénomènes que nous offre l'évaporation.

Cette notion simple et inattendue, qui tout à la fois, modifiait les idées des chimistes et devenait la source d'une multitude de travaux, n'apparut avec toute sa netteté, qu'après les recherches de Debray sur la dissociation du carbonate de chaux cristallisé, ou spath d'Islande, et sur les sels hydratés.

De même que dans un espace clos et limité, l'eau peut exister sous deux états, l'un liquide, l'autre gazeux, et que l'éva-

poration est complète si l'on vient à enlever la vapeur formée par un artifice quelconque ; de même dans une réaction provoquée au voisinage de la température de décomposition d'un corps composé, son dédoublement ne sera que partiel, une partie du composé reformé, coexistera à côté des produits qui le composent, et si l'on vient à enlever ceux-ci, la décomposition sera complète.

Le fait se présente pour l'eau, quand on la chauffe au rouge dans un tube muni d'une cloison poreuse, l'oxygène et l'hydrogène aussitôt séparés se diffusent à travers la cloison avec des vitesses inégales, et leur recombinaison devenue ainsi impossible rend la décomposition de l'eau totale.

Là ne se bornent pas toutes les conséquences.

Certains sels, ceux de mercure, d'antimoine, de bismuth, sont, on le sait, décomposés par l'eau ; leurs solutions ne sont stables qu'en présence d'une liqueur très acide, contenant, outre la quantité qui est nécessaire pour la formation d'un sel neutre, une dose supplémentaire pour le maintenir dissous.

Les travaux de M. Ditte ont montré que cette dose supplémentaire, annihilant l'action de l'eau, était comparable à la tension *maxima* fixe qui règle la décomposition des corps par la chaleur.

Prenons pour exemple le nitrate de bismuth ; la solution de ce sel n'est stable qu'en présence d'une dose limitée d'acide libre, soit 82 grammes d'acide azotique par litre. Si l'on ajoute de l'eau le sel neutre est décomposé ; il se dépose du sous-nitrate de bismuth, de l'acide nitrique est mis en liberté, et la décomposition se poursuit jusqu'à ce que la dose d'acide, libre soit arrivée à 82 grammes par litre. Parvenue à ce point, l'action de l'eau se trouve balancée par celle de l'acide.

Il en est de même pour le chlorure d'antimoine. Cette fixité dans la quantité d'acide libre rapproche précisément la dé-

composition de ces sels par l'eau des phénomènes de dissociation, et ajoute un nouveau chapitre à la découverte de Deville.

J'ai montré dans une série de notes, publiées dans le compte rendu de l'Académie des sciences, que cette quantité d'acide fixe nécessaire pour la stabilité des solutions, peut être diminuée graduellement, et même supprimée totalement par l'emploi de certains sels, tels que le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de sodium, le nitrate de potasse, etc.

Dans ces conditions, le sel ajouté rend la présence de l'acide libre inutile qui, désormais, peut être entièrement neutralisé.

Ici se termine l'exposé rapide et succinct des découvertes, qui ont abouti à l'établissement de la dissociation. Il nous reste maintenant à la considérer dans ses rapports avec les théories, et en particulier avec la théorie dite atomique.

La conception de la théorie atomique est due à un Anglais, Dalton, et sa démonstration à un Français, Gay-Lussac. Or, jamais Dalton n'a reconnu les lois de Gay-Lussac. Ce fait n'est pas isolé. Berzélius a toujours considéré comme une erreur grossière les lois de Dumas, malgré le puissant appui de Laurent, de Melsens, et de Liebig. Il est vrai qu'elles avaient le grand tort de renverser sa théorie électrochimique.

A la suite d'une de ses nombreuses controverses, le chimiste suédois avait écrit : « Avoir coutume de professer une opinion, conduit fréquemment à une conviction si absolue de sa justesse, qu'on en méconnaît les points faibles, et qu'on ignore les preuves qui peuvent exister contre elle. »

Outre que lui-même, par sa résistance systématique aux lois de la substitution, prouvait la véracité de ses paroles, elles s'appliquent très bien au cas de Dalton, se refusant de voir dans les lois de Gay-Lussac, autre chose qu'un rapport de volumes.

Berzélius, toujours prêt à entrer en scène, même quand on

ne réclamait pas son concours, donna son opinion sur le différend Dalton-Gay-Lussac.

Il faisait remarquer avec beaucoup de sens, que si l'on remplace le mot atome employé par M. Dalton par le mot volume préféré par M. Gay-Lussac, les lois du savant français devenaient la démonstration palpable des conceptions de l'Anglais. Il jetait ainsi, sinon les bases de la théorie atomique, tout au moins un pont sur lequel devaient passer Gerhardt et Wurtz.

Notons toutefois que son appréciation était ici désintéressée, ni le Suédois, ni ses théories n'étaient en jeu; il se posait en réconciliateur, toujours préoccupé des progrès de la science qu'il avait cultivée pendant tant d'années. Voyons-le sous un autre jour, et dans une situation semblable à la précédente vis-à-vis de Gerhardt.

Dalton, et bien d'autres avec lui, méconnaissant les lois de Gay-Lussac, conservaient la notation en équivalents ou en poids.

Seul, Berzélius dès 1813, pénétré de l'importance de ces lois, émit l'idée que pour représenter la composition des corps, il y avait lieu de tenir compte des rapports en volumes, suivant lesquels les corps simples se combinent pour faire des corps composés. Il proposait donc de doubler les équivalents de certains éléments. En même temps il dressait une table des poids atomiques.

Malheureusement, le chimiste suédois avait avancé tant d'opinions, et parfois si mal fondées que celle-ci ne rencontra aucun crédit; au reste le moment n'etait pas venu de créer une nouvelle théorie, et la base sur laquelle elle pouvait se greffer très avantageusement n'était pas entièrement admise.

Dumas, sans se laisser arrêter par les réflexions de Berzélius, ou par les railleries de Liebig, poursuivait son œuvre, aidé surtout par Laurent, la substitution prit la tournure

d'une théorie générale, et aboutit aux *types moléculaires* ou *mécaniques.*

Dès lors, Dumas opposa à la théorie binaire de Berzélius, la théorie unitaire. Au même type chimique, appartenaient tous les corps qui dérivent les uns des autres par simple substitution. Exemple : Aldédhyde $C^2H^4O$, chloral $C^2HCl^3O$, acide acétique $C^2H^4O^2$, acide trichloracétique $C^2HCl^3O^2$.

Les lois de la substitution n'avaient pas ébranlé les croyances électrochimiques de Berzélius, la théorie unitaire devint un jeu entre ses mains. Retournant le problème, il considérait l'acide acétique comme un composé d'oxygène et du radical acétyle $C^4H^3$; il envisageait l'acide trichloracétique comme une combinaison d'acide oxalique et de chloroforme. ($C^2Cl^3 + C^2O^3 + HO$). Les naphtalines chlorées de Laurent étaient des combinaisons de chlore et de radicaux d'hydrocarbure. Tant qu'il s'est agi de composés simples, l'interprétation était acceptable encore avec beaucoup de bonne volonté, mais où elle devenait fantaisiste, c'est lorsqu'elle avait la prétention de s'appliquer aux corps composés. Ainsi l'éther dichloroformique $C^6H^4Cl^2O^4$, était formé d'acide formique anhydre, de chlorure de formyle, d'acide acétique anhydre et de chlorure d'acétyle. On voit que Liebig avait raison de dire, « que de pareilles formules reposaient sur des masses de suppositions que l'on ne saurait admettre, et qu'elles conduisaient les chimistes dans un labyrinthe, d'où ils n'étaient plus capables de sortir. »

Pendant que Berzélius s'épuisait en efforts, pour éviter la ruine complète de la théorie dualistique, deux jeunes chimistes, Laurent et Gerhardt, descendaient dans l'arène, et prenaient une part très active aux discussions. Développant la théorie des substitutions, ils ont donné aux mots atome, molécule, équivalent, des définitions claires.

Laurent prenait pour base ses recherches sur les naphtalines chlorées, et Gerhardt se fondait sur la loi d'Avogadro. Avec eux, tous les sels neutres ou acides, les éthers ont des formules dérivant du type fondamental. Ainsi l'acide sulfurique étant $S^2H^2O^8$, les sulfates de potasse devenaient $S^2K^2O^8$ et $S^2HKO^8$, et émettant des idées d'ensemble, ils représentaient la composition des corps par des formules générales : les carbures étaient compris dans la formule $C^mH^n$; les alcools $C^mH^nO^p$, etc. Là-dessus Berzélius les tourna en ridicule, et leur reprocha de faire de l'algèbre chimique. Leurs contemporains ne paraissent pas avoir mieux saisi l'importance de ces généralités. La façon dont Laurent et Gerhardt ont été traités le prouve surabondamment.

Vers la même époque, Wurtz découvrit les ammoniaques composées, et Williamson donna la théorie des éthers mixtes. Gerhardt modifia ses premières idées, et dans un long mémoire lu à l'Académie des sciences, il proposa un nouveau système de classification, connu sous le nom de théorie des *types de Gerhardt*. La base est l'idée de Berzélius appuyée sur la substitution et sur la loi d'Avogadro. Il y propose, entre autres modifications, de doubler les équivalents d'un certain nombre de corps simples, par exemple, de l'oxygène et du soufre. Berzélius qui, je l'ai dit plus haut, avait fait la même proposition quelques années auparavant, trouva l'idée très absurde, et indigne de figurer dans son compte-rendu annuel des progrès de la science; il prouvait ainsi le bien-fondé des paroles qu'il avait jadis écrites.

La théorie des types simples ou condensés s'est transformée à mesure que les découvertes s'accumulaient. Le mot condensation a été remplacé par celui d'atome, en même temps que l'atomicité se dégageait de toute ambiguité. C'est là, l'œuvre à laquelle Wurtz a principalement attaché son

nom. Ses travaux, ceux de ses élèves et la découverte de la tétravalence du carbone par MM. Kékulé et Copper, ont fait adopter la théorie dite atomique par la majorité des chimistes.

Nous avons dit que la loi d'Avogadro était l'un des pivots de la théorie atomique ; elle s'énonce ainsi : *Volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment le même nombre de molécules ; par conséquent, les poids relatifs de ces molécules sont proportionnels aux densités*

La presque totalité des corps composés répondent à cette loi, leur équivalent réduit en vapeur occupe le même espace, soit 2 grammes d'hydrogène. Ce qui revient à dire que leur formule correspond à 2 volumes en théorie atomique, ou à 4 volumes en équivalents ; d'où il suit que pour avoir le poids moléculaire d'un corps il suffit de prendre la densité de sa vapeur, par rapport à l'hydrogène, le nombre obtenu multiplié par 2 (at.) ou 4 (éq.), donne le poids moléculaire du composé.

Mais il y a des exceptions et même nombreuses : le chlorhydrate d'ammoniaque, iodhydrate d'hydrogène phosphoré, le calomel, l'acide sulfurique, l'hydrate de chloral etc., etc. réduits en vapeurs, occupent un espace double 4 vol. (at.) 8 vol. (éq.).

Si aucune cause de l'ordre expérimental ne motivait ces anomalies, la théorie atomique se trouvait en contradiction avec les faits, et de ce chef allait disparaître ; c'était le triomphe des partisans de l'école dualistique ; une discussion s'éleva, et il advint ce qui arrive souvent quand les adversaires sont d'égale force, chacun se retira avec ses idées sans faire de concessions. Wurtz prit dans la discussion la part principale, son œuvre était menacée, il la couvrit de son autorité, et institua de nombreuses expériences, pour montrer que ces prétendues exceptions relèvent de la dissociation.

L'hydrate de chloral, par exemple, réduit en vapeur occupe 4 volumes si un atome d'hydrogène occupe 1 volume, c'est-à-dire un espace double de celui qu'il devrait occuper théoriquement. Wurtz s'appuyant sur ses recherches, et sur celles de ses contradicteurs, a prouvé que la température qui volatilise le chloral, est suffisante pour dissocier la vapeur, c'est-à-dire pour lui faire subir une décomposition partielle, en sorte que l'on n'a pas la vapeur du composé $C^2$ H $Cl^3$ O $H^2$ O, mais un mélange de vapeurs d'eau, de chloral anhydre, et de chloral hydraté.

Il en est de même pour le chlorhydrate d'amoniaque, la quantité de chaleur qui est nécessaire pour sa volatilisation, est suffisante pour le dissocier.

La démonstration publique en a été faite par Wurtz à la Société Royale des Sciences de Londres, lorsque lauréat de ladite Société, il devait en retour faire une leçon sur un sujet d'actualité.

La théorie atomique, grâce à la dissociation, avait paré un coup mortel. Nul doute qu'elle n'eût succombé, en dépit de ses succès relatifs à la constitution des corps, si ce point fondamental de doctrine eût été démontré inexact; faisant un pas en arrière, on aurait repris la théorie des équivalents replatrée, et mise à la hauteur des circonstances.

On voit par là l'importance de la découverte de Deville, suscitant des travaux, modifiant des théories, en appuyant d'autres, soulevant des discussions qui ont toujours tourné au plus grand profit de la science.

La gloire de Deville a grandi avec le temps, et de même que l'on ne juge de la hauteur d'un édifice, et de son imposante majesté qu'à une certaine distance, de même la dissociation, après quelques années écoulées, nous apparaît plus belle, et plus grandiose.

# CHAPITRE I

**Dissociation dans les milieux hétérogènes.**

---

La dissociation est une décomposition incomplète, ainsi définie, elle rentre dans la classe des décompositions limitées, et vient se ranger à côté de l'éthérification, si bien étudiée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Dans les phénomènes d'éthérification l'eau est le régulateur, elle limite la réaction ; suivant ses rapports avec les quantités d'acide et d'alcool à combiner, l'éthérification se poursuivra d'elle-même ou sera nulle.

Dans les phénomènes de dissociation, c'est le volume de la vapeur (tension de dissociation), émise par l'un des constituants du corps mis en expérience, qui régit la décomposition. Lorsque cette vapeur a acquis une tension maxima, c'est-à-dire lorsqu'elle a saturé l'espace qui lui est offert, la dissociation s'arrête.

L'union d'un acide et d'un alcool, pris sous leurs poids moléculaires, est à la température ordinaire lente, progressive, imcomplète. Quel que soit l'artifice employé pour hâter

la combinaison, si les choses, en l'état final, restent ce qu'elles étaient au début, on observera une éthérification plus rapide, mais la quantité d'acide non combiné restera toujours constante.

La tension de dissociation s'établit aussi lentement, progressivement, le volume de la vapeur reste toujours constant pour une température donnée, et quelle que soit la manière d'obtenir la tension maxima, le temps employé sera seul mis en cause.

Si dans l'éthérification l'on vient à supprimer l'action de l'eau qui limite la réaction, soit en augmentant le poids de l'acide ou celui de l'alcool, soit en engageant l'eau aussitôt formée dans une combinaison, l'union de l'acide et de l'alcool sera complète. De même, si l'on vient à enlever la vapeur émise par une subtance en dissociation, cette dernière en émettra une nouvelle quantité, et en répétant l'opération un nombre suffisant de fois, on provoquera une décomposition complète.

Dans ce qui précède, nous avons essayé de faire ressortir la ressemblance qui existe entre la dissociation et l'éthérification.

Malheureusement, l'analogie cesse quand on approfondit le problème. Lorsque les produits de la dissociation conservent la même forme que le composé qui les donne, l'action réciproque des molécules est intégrale, le milieu est comme l'on dit homogène, et s'il reste tel toute la durée de l'expérience, les règles qui président à l'éthérification lui sont applicables. C'est le cas de la dissociation de l'acide iodhydrique étudiée par M. Lemoine, des recherches de Wurtz sur les chlorures de phosphore, et de celles de M. Friedel sur le chlorhydrate d'oxyde de méthyle.

Cependant dans beaucoup de cas, les constituants du composé dissocié affectent des formes différentes, par exemple

l'un est gazeux, l'autre solide (carbonate de chaux dissocié en acide carbonique et en chaux, les sels effleuris décomposés en vapeur et en un solide), dans ces conditions il n'y a plus similitude, le milieu est hétérogène. Les produits ne sont que partiellement en présence, autant que le permet la surface de séparation. L'action chimique obéit dans ce cas à des lois différentes, certaines particularités relatives à l'éthérification, et qui jouent un rôle principal, comme l'influence des proportions relatives, disparaissent et les réactions qui se passent relèvent du *principe des surfaces de séparation* énoncé par M. Berthelot. Ce principe de mécanique moléculaire que nous allons donner s'applique à la formation d'une vapeur saturée en présence d'un excès de liquide (tension maxima de la vapeur).

*Toutes les fois qu'un seul et même corps se trouve distribué d'une manière stable, à l'état de mélange ou de combinaison, entre deux portions hétérogènes d'un même système séparées par une surface définie, il existe un rapport constant, entre les poids des corps, renfermés dans l'unité de volume de chacune de ces deux portions de part et d'autre de la surface de séparation. Ce qui caractérise le rapport, c'est qu'il est indépendant des volumes absolus de chacune des deux portions du système total.*

Les faits que nous venons de signaler, ont eu pour résultat de transporter la dissociation du domaine de la chimie, dans celui de la physique.

Au premier abord, il est difficile de saisir l'analogie entre la dissociation et l'évaporation. Quand un liquide, l'eau par exemple s'évapore, il change d'état et c'est tout, aucune modification dans la composition de la vapeur d'eau n'apparaît, elle est identique au liquide qui l'a fournie.

Lorsqu'au contraire le même liquide est dissocié, on n'a

plus de l'eau mais ses constituants, l'hydrogène et l'oxygène, au même titre que lorsqu'un éther est saponifié; il régénère l'alcool et l'acide dont il était formé.

Cependant toute discussion sur ce terrain s'évanouit, si l'on réfléchit que le travail qui est nécessaire pour transformer un liquide en sa vapeur, est du même ordre que celui qui dissociera plus tard cette vapeur ; tout se réduit alors à une question de calories, comme dans la saponification tout dépend du poids de l'eau. L'affinité disparaît et devient quantité négligeable, et cela tout simplement, parce que la température de dissociation est voisine de celle de la combinaison.

Dès lors, l'effet de la chaleur qui tend à résoudre un composé en ses éléments, et l'affinité qui tend à unir les éléments dissociés s'équilibrent ; à partir de ce moment, nous tombons dans le cas de deux forces égales et de sens contraire, dont l'effet est nul.

On comprend la conception de Deville, débarrassé de l'affinité, toute question relative à la combinaison chimique, se trouvant par le fait même de l'expérience supprimée, le phénomène de la dissociation se simplifiait, au point de devenir un chapitre particulier de l'ébullition ou de l'évaporation,

Le principe de Carnot devient applicable à la dissociation, et avec lui toute la théorie des changements d'état réversibles. Ne pouvant l'insérer ici sous peine de développer outre mesure la thèse, je renvoie le lecteur à l'encyclopédie chimique, T. I., 2e fascicule, page 395. M. Moutiers y a exposé en quelques pages, l'application du théorème de Carnot à la dissociation.

Ce qui précède établit, je crois, nettement la position de la question, et le terrain sur lequel nous devons nous placer.

Il ne reste plus qu'à entrer dans le détail des expériences, mais avant il nous faut définir le mot *dissociation* et *tension de dissociation.*

Lorsque l'on chauffe de l'eau à 1000°, elle est partiellement décomposée, la décomposition s'arrête, lorsque la pression a atteint une valeur de 5 millimètres. Si on porte l'eau à 1200° une quantité plus grande, d'oxygène et d'hydrogène, est mise en liberté, et la formation des gaz cessera lorsque la pression aura acquis une valeur $f'$ supérieure à $f$. Donc il existe une relation entre la pression et la température, à mesure que cette dernière s'élève, la quantité des gaz produits croît, si la température reste constante le poids décomposé reste constant ; en un mot la décomposition est fonction de la température et suit ses variations. On peut résumer le phénomène, en disant que la pression devient constante, quand il se forme autant d'eau que la chaleur en détruit.

En effet lorsque la vapeur d'eau était à 1200°, sa pression était $f'$, si on la refroidit et si on l'amène à 1000°, sa pression deviendra $f$, par suite de la combinaison d'une partie de l'hydrogène et de l'oxygène, qui étaient à l'état libre à 1200°.

En faisant varier la température on parcourt donc deux cycles inverses, et dans tous les cas l'espace offert à la vapeur étant limité, on obtient un mélange d'hydrogène, d'oxygène, et d'eau. C'est à ce mode de décomposition partielle, que H. Sainte-Claire-Deville à donné le nom de dissociation.

*Tension de dissociation.* Considérons un liquide quelconque enfermé dans un vase, etsupposons que la vapeur qu'il émet à une température donnée $t$. soit saturée, c'est-à-dire que sa pression $P$. soit égale à la tension maximum, qu'elle soit d'ailleurs mélangée ou non, à un autre gaz sans action chimique sur le liquide considéré. Tant que la température $t$. restera invariable, la pression $P$. de la vapeur ne changera pas, mais, si l'on chauffe on la verra croître, jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur de la tension maximum de la vapeur, que le liquide

peut émettre dans les conditions de l'expérience ; si l'on refroidit au contraire, une partie de la vapeur mélangée au gaz se condensera, de telle manière que sa pression devienne égale à la tension maximum, qui correspond aux nouvelles conditions de température. D'autre part, si à une température donnée on augmente la pression de la vapeur dans l'espace considéré, par exemple en y introduisant une certaine quantité de vapeur toute formée, elle se condense, car sa pression ne peut être supérieure à la tension maximum, et inversement si par un moyen quelconque, on enlève une partie de la vapeur produite, le liquide en émettra de nouvelle, jusqu'à ce que la pression totale de la vapeur égale la tension maximum à la température de l'expérience ; l'établissement de la tension maximum est donc la condition absolue de l'équilibre.

Si, dans ce qui précède, on remplace le mot de condensation par celui de combinaison, le mot évaporation ou ébullition par celui de décomposition, si, au lieu de parler d'un liquide qui se transforme en vapeurs, on parle d'un composé qui se sépare en ses éléments ; si enfin, au lieu de chaleur latente de vaporisation, on fait intervenir la chaleur de décomposition, on transforme les lois de la formation des vapeurs en celles de la décomposition des composés directs, tout est absolument parallèle dans les deux ordres de phénomènes.

H. Sainte-Claire-Deville appelle *tension de dissociation,* à une température donnée, la pression que possèdent les éléments du composé qui se détruit au moment où la décomposition s'arrête, elle correspond exactement à la tension maxima des vapeurs. La tension de dissociation permet d'estimer au milieu d'une masse gazeuse en décomposition partielle la proportion des éléments séparés. Elle représente aussi, dans une combinaison incomplète, le rapport des éléments restés libres aux éléments réunis. A la même pression ces deux quantités

seront représentées par le même nombre, comme le sont le point de rosée d'une vapeur, et le point d'ébullition du liquide qui la fournit.

Ces résultats sont appuyés par deux systèmes d'expériences, dans l'un on cherche la relation qui existe entre la décomposition des corps et la température à laquelle elle s'effectue, dans l'autre on évalue la proportion des éléments qui se combinent quand on les maintient à une température connue « M. Ditte. Encyclopédie chimique, p. 580, T. I. »

L'étude de la dissociation des systèmes non homogènes a mis en lumière les lois sur lesquelles reposent ce phénomène. De soupçonnées qu'elles étaient, elles ont pris à la suite des travaux de H. Debray sur le carbonate de chaux, un degré de précision que l'on n'avait pu formuler jusque là.

Le carbonate de chaux cristallisé naturel, ou encore Spath d'Islande, est chauffé dans un tube maintenu à des températures constantes. Ce résultat est obtenu en plaçant le tube dans une chaudière résistante, et dans laquelle on porte à l'ébullition, le mercure, le soufre, le zinc, le cadmium, etc. Le tube qui contient le carbonate de chaux est relié avec la machine pneumatique à mercure d'Alvergniat, qui permet d'enlever le gaz et faire le vide complet, ou d'introduire de l'acide.

A 360°, la décomposition du sel est nulle, à peine sensible à 440°, elle se manifeste surtout par le changement d'aspect des cristaux qui deviennent ternes ; à des températures plus élevées, la décomposition est plus rapide, et peu à peu le mercure du manomètre accuse, par l'élévation du métal dans la petite branche, la mise en liberté de l'acide carbonique. Au bout de quelques heures le niveau reste stationnaire, la limite est atteinte. Si l'on élève la température, le phénomène précédent se produit, mais le niveau du mercure s'est élevé davantage, et la limite se trouve reculée.

En notant la hauteur barométrique on a trouvé :

A la température de 860° . . 85 millimètres de mercure.
de 1040° . . 520 — —

Si la température étant constante, on enlève une partie du gaz carbonique, le mercure du manomètre descend, en quelques minutes il reprend la marche ascendante, et s'arrête au même niveau qu'il occupait précédemment.

Lorsque l'on remplace le carbonate de chaux par la chaux vive, et que l'on introduit du gaz carbonique en quantité insuffisante pour saturer la base, c'est-à-dire si l'on réalise par synthèse un système correspondant à celui que contient le tube à 860°, je suppose, on voit le gaz carbonique être absorbé jusqu'à ce que la tension soit de 85 millimètres.

On peut donc à volonté faire ou défaire du carbonate de chaux. Enfin, si l'on maintient la pression au-dessous de 85 millimètres, la température restant à 860°, c'est-à-dire si l'on enlève du gaz carbonique on provoque la décomposition complète. Réciproquement du carbonate de chaux chauffé à 860°, dans un courant d'acide carbonique, ne s'altère nullement, les cristaux conservent leur état primitif.

De ce qui précède, on peut déduire : 1° la décomposition du carbonate de chaux, en vase clos, est limitée par une tension maximum de l'acide carbonique dégagé ; 2° cette tension croît avec la température.

Ces résultats ont soulevé des contestations surtout à l'étranger. M. Weinhold (Annales de Poggendorff. F. CXLIX), affirme que dans tous les cas la pression de l'acide carbonique dégagé est plus grande que celle indiquée par H. Debray. M. Kraft (Gmelin-Krant's Handbuch der chimie) dit qu'il n'y a pas lieu d'admettre les lois énoncées pour la dissociation des corps solides. D'un autre côté, M. Raoult (comptes-rendus

de l'Académie des Sciences, 24 janvier 1881) a montré que l'acide carbonique se combine à la chaux vive avec incandescence, lorsque cet oxyde est chauffé à la température de ramollissement du verre, il se formerait dans ces conditions le composé basique $2CaO\ CO^2$; ce composé particulier, résultat de la combustion de la chaux vive dans l'acide carbonique, absorbe encore cet acide, mais avec une grande lenteur et donne une combinaison répondant à la formule $4\ CaO,\ 3\ CO^2$.

Enfin, M. Raoult a observé que la chaux fortement calcinée, se combine incomplètement avec l'acide carbonique; des expériences comparatives sembleraient indiquer qu'un changement d'état, suivi de polymérisation, est le résultat d'une température élevée sur la chaux. De semblables faits ne sont pas isolés, l'oxyde de cuivre longtemps maintenu au rouge blanc est peu hygrométrique, propriété dont semble dépourvu l'oxyde moins chauffé. Ces expériences, loin d'infirmer les lois déduites de l'étude de la dissociation du Spath d'Islande, montrent qu'elles doivent être prises à un point de vue général, et non dans un sens absolu.

*Dissociation de l'oxyde de carbone.* — Pour mettre en évidence cette décomposition partielle, Sainte-Claire-Deville a imaginé le *tube chaud et froid*, appareil très ingénieux et suceptible de recevoir un grand nombre d'applications.

Un tube de porcelaine est placé dans un fourneau à réverbère, il porte à chacune de ses extrémités un bouchon percé de deux trous, l'un central dans lequel on engage un tube mince de laiton argenté, l'autre reçoit un tube de verre recourbé.

Par le tube de verre on dirige un courant d'oxyde de carbone, tandis que de l'eau circule rapidement dans le tube de

laiton. A la sortie, les gaz sont recueillis dans des éprouvettes remplies de lessive de potasse.

Ils se composent d'un mélange d'oxygène, d'oxyde de carbone, et d'acide carbonique, lorsque l'appareil refroidi est démonté, on trouve la surface inférieure du tube de laiton recouverte d'une couche de charbon. L'interprétation des réactions est facile : l'oxyde de carbone est décomposé en oxygène et carbone dans l'espace annulaire, ce dernier entraîné par le mouvement ascendant du gaz se fixe sur la partie inférieure du tube, et échappe dès lors à toute action de l'oxygène, celui-ci reporte son action sur l'oxyde de carbone et le change en acide carbonique.

Cependant les choses sont en réalité plus compliquées, le système qui était au début homogène devient hétérogène, par suite de la séparation du carbone ; et l'équilibre final s'exerce entre quatre corps, l'un solide le carbone, et trois autres gazeux l'oxygène, l'acide carbonique, et l'oxyde de carbone. Dans le premier l'équilibre est régi par la loi des surfaces de séparation, le second par la loi des masses relatives.

*Carbonates de manganèse et d'argent.* — Les phénomènes de dissociation ne sont pas toujours aussi simples, que pour le carbonate de chaux, dans l'expérience classique de M. Debray.

I. Avec le carbonate de manganèse, M. Joulin a reconnu tout d'abord que la décomposition est très lente, et ne s'arrête qu'au bout de quelques heures, il faut donc ici tenir compte de la vitesse de la réaction.

Depuis 70° environ jusque vers 200°, la tension de l'acide carbonique dégagé atteint, au bout d'un temps plus ou moins long, une valeur qui reste constante pour une température donnée, et pendant la période de refroidissement, la tension du gaz revient à peu près à sa valeur primitive, par suite de

la recombinaison de l'acide carbonique et du protoxyde de manganèse. La tension limite semble décroître avec la température, elle a été un peu plus faible à 200° qu'à 150 degrés.

Mais l'établissement d'une tension limite d'acide carbonique, tout en représentant le phénomène dans son expression générale, est beaucoup moins nette qu'avec le carbonate de chaux comme il résulte des séries d'observations suivantes :

1° Le corps étant successivement échauffé à 100, 150, 200 degrés a été porté de nouveau à 100 degrés et l'on a trouvé que la tension limite du gaz (139 millimètres), est moins de la moitié de ce qu'elle était, quand on avait échauffé le corps pour la première fois à 100 degrés (315 millimètres) ; dans un troisième échauffement, la tension limite de l'acide carbonique est restée à peu près la même (145 millimètres) qu'au second échauffement. Ce phénomène peut s'expliquer par des changements moléculaires, que le recuit, dans les échauffements successifs, ferait subir au carbonate de manganèse : ainsi des corps pulvérulents seraient susceptibles d'éprouver une série de modifications pseudo-allotropiques, modifiant quelques-unes de leurs propriétés, et notamment la décomposition, et il semble que, avec des moyens calorimétriques suffisamment précis, on reconnaîtrait que la décomposition du carbonate de manganèse plus ou moins recuit exige des quantités de chaleur différentes. Quoi qu'il en soit, constatons qu'un échauffement prolongé amène insensiblement le corps à un état plus stable, qui pourrait du reste se détruire à la longue.

2° Avant que le carbonate ait subi cette sorte de recuit, si on l'échauffe successivement à 100, 150, 200 degrés, on observe que pendant la période d'accroissement de la température du bain, la force élastique du gaz peut atteindre une valeur de plus du double (48 $^{mm}$), de celle à laquelle elle s'arrêtera après

un long échauffement (215 mm), que ce maximum est d'autant plus grand, que l'échauffement du bain a été plus rapide, et que, pour un échauffement très lent, la tension croît d'une manière continue jusqu'à sa valeur limite; qu'à partir du moment où la température est restée stationnaire, la force élastique décroît pendant un temps assez long, jusqu'à cette limite que l'on a seule considérée jusqu'ici; qu'enfin ces périodes d'exaltation de la force élastique, pendant l'accroissement de température, ne se produisent pas quand le corps a déjà été chauffé plusieurs fois. L'explication de ces phénomènes paraît devoir être rapprochée de ce qui a été dit plus haut, sur la stabilité plus grande des corps après un long échauffement. Dans l'accroissement rapide de température, les molécules ne pouvant prendre cet état d'équilibre stable, vers lequel elles tendraient à une température constante, sont moins aptes à résister à la décomposition. Ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de gaz décomposée dans un temps donné. Quand la température devient stationnaire, l'état d'équilibre s'établit peu à peu, mais on conçoit qu'il faille un temps assez long, pour que la combinaison s'opère entre les molécules très distantes, et inégalement chauffées.

3° De 25 à 300°, la force élastique de l'acide carbonique a augmenté constamment jusqu'à deux atmosphères; comme le manomètre ne permettait pas d'aller jusque là, on a supposé que la décomposition complète commençait, et ce qui tendrait à le faire croire, c'est que pendant la période de refoidissement, la réabsorbtion a été très faible, si l'on tient compte de la diminution de la force élastique due au refroidissement de la portion de gaz plongée dans le bain. On a reconnu du reste que le corps, resté blanc ou verdâtre jusqu'à 200°, a bruni à partir de cette température : c'est que le protoxyde de man-

ganèse a décomposé un peu d'acide carbonique pour se transformer en sesquioxyde, comme dans l'expérience de M. Debray sur la décomposition de l'acide carbonique par le protoxyde de fer. En effet, l'analyse des gaz recueillis après un échauffement assez court a donné 4,30 pour 100 d'oxyde de carbone, dosé directement au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal, le gaz restant était de l'acide carbonique.

II. *Dissociation du carbonate d'argent.* — Le carbonate d'argent chauffé au bain d'huile à température constante a donné des résultats beaucoup moins nets, et sensiblement différents de ceux du carbonate de manganèse. En chauffant 13 grammes de carbonate d'argent successivement à 125, 175, 200, 225 degrés, la tension augmente d'une manière constante pendant l'échauffement du bain, et pour une même température, elle s'arrête à une limite notablement inférieure à celle donnée par le carbonate de manganèse dans les mêmes conditions. A partir de 200 degrés, l'accroissement de la température a produit, pendant l'accroissement de la température du bain, des exaltations de la force élastique de l'acide carbonique, rappelant celles de la décomposition du carbonate de manganèse. La décomposition complète a lieu vers 225 degrés.

*Sels hydratés : Efflorescence.* — Le rapprochement entre les phénomènes de dissociation, et l'efflorescence des sels hydratés a été établi par Debray.

L'appareil se compose d'un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, et dans lequel on place le sel à étudier, et un manomètre à mercure, l'autre extrémité du tube étirée est mise en communication avec une machine pneumatique. On

y fait le vide aussi complètement que possible, et l'appareil est ensuite scellé à la lampe.

Ainsi préparé, on le plonge dans un vase portant sur une de ses parois une glace, permettant de relever à chaque instant la différence de niveau du mercure dans les branches du manomètre : lorsque l'on élève la température, le mercure accuse aussitôt l'émission d'une certaine quantité de vapeur, dont la tension déplace le niveau du mercure ; cette tension, comme dans la dissociation du carbonate de chaux, suit la température dans toutes ses variations, elle augmente, diminue, ou reste stationnaire, suivant que la température s'élève, s'abaisse, ou reste constante.

Cette simple expérience donne la clef des phénomènes d'efflorescence. Le poids d'eau que cède un sel dans l'air est indépendant de la pression, seul son état hygrométrique joue un rôle.

Lorsque dans l'air la vapeur d'eau a une tension inférieure à celle de l'hydrate, le sel s'effleurira : dans le cas contraire, le même sel effleuri pourra reprendre la quantité d'eau nécessaire pour sa combinaison primitive.

Cependant, les choses ainsi présentées ne sont pas la reproduction fidèle de ce qui se passe dans le tube ; il y a quelques restrictions à faire. Prenons comme exemple le phosphate de soude ordinaire, sel bien défini et cristallisant avec 24 Eq. d'eau. $Ph. O^5$, $H O 2 N a O$, $24 H O$. On sait que ce sel obtenu au-dessous de 31° a la composition précédente, mais au-dessus de cette température, il cristallise avec 14 Eq. d'eau seulement.

Il résulte qu'au cours de l'expérience on passe par ces deux combinaisons, le phénomène général n'est pas altéré, mais simplement compliqué, il convient d'ajouter que la complication est relative, et peut servir à distinguer les deux sels.

Lorsque l'hydrate à 24 Eq. d'eau, après avoir cédé de

l'eau, arrive à ne plus en contenir que 14, la loi de dissociation se trouve modifiée, on obtient une nouvelle série de tensions qui pour une même température, sont moindres que les précédentes, le nouvel hydrate se comporte comme un corps défini, ayant sa tension propre de dissociation, et cette particularité, comme je l'ai dit plus haut, peut servir à distinguer les deux corps.

En comparant le phénomène avec celui de la décomposition du carbonate de chaux, on saisit immédiatement la différence. Ici, la décomposition est régulière et dépend uniquement de la température, là elle est en relation avec la quantité d'eau d'hydratation qui reste dans le sel ; il est évident que cette différence tient à ce qu'il existe plusieurs hydrates définis, stables à diverses températures.

*Expériences de M. Isambert.* — M. Isambert a pu constater le changement de valeur de la tension de dissociation, qui correspond à la production de plusieurs composés différents formés avec l'ammoniaque par le même chlorure anhydre. En effet, considérons les combinaisons du chlorure d'argent avec l'ammoniaque, il y en a deux : 1° Ag Cl, Az $H^3$, que l'on obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniaque sur du chlorure d'argent maintenu à zéro ou au-dessous de 20°, parce qu'alors sa tension de dissociation est supérieure à 760 m/m ; 2° 2 Ag Cl, 3 Az $H^3$, qui prend naissance entre 20 et 65°, température à laquelle sa tension dépasse la pression atmosphérique ordinaire. Ce second composé peut encore se former au-dessous de 20°, si l'on prend le premier, et qu'à l'aide de la machine pneumatique, on lui enlève une quantité d'ammoniaque suffisante pour le transformer en 2 Ag Cl, 3 Az $H^3$, dont la tension de dissociation aux mêmes températures est beaucoup plus faible.

Or, si l'on a dans un tube le premier composé $Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$, et que l'on étudie sa dissociation à une température déterminée, on voit que la valeur de la tension demeure constante, lorsque par le jeu de la machine on enlève successivement du gaz ammoniaque, et cela se produit tant que la portion qu'on a expulsée ne correspond pas à la moitié de la quantité totale que le chlorure a absorbée. Mais une fois que cette limite est atteinte on n'a plus que le chlorure $2\,Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$, dont la tension de dissociation à la température considérée est inférieure à celle de $Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$. La pression ne reprendra donc plus sa valeur primitive, on la verra diminuer peu à peu à mesure qu'on enlèvera de nouveau gaz ammoniaque, jusqu'à ce ce qu'elle atteigne une certaine valeur à partir de laquelle elle ne changera plus, et cette valeur représente précisément la tension de dissociation du deuxième composé dans les conditions de l'expérience. Il est aisé de voir qu'il doit en être ainsi, car au moment où par des soustractions successives d'ammoniaque on est arrivé à décomposer entièrement $Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$, il reste $2\,Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$ entouré d'une athmosphère d'ammoniaque sous une pression égale à la tension de dissociation du premier composé ; si l'on aspire de nouveau l'ammoniaque, la pression diminuera d'abord sans que le deuxième sel se décompose, et ce n'est que lorsque la pression du gaz restant deviendra inférieure à la valeur de la dissociation de ce second sel, qu'il commencera à se détruire si l'on continue à enlever du gaz de façon à maintenir au-dessus de lui une tension constante et égale à sa propre tension de dissociation. Cela aura lieu tant qu'il restera dans le tube du chlorure $2\,Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$, non décomposé, mais si, quand il n'y en aura plus, on enlève encore de l'ammoniaque, la tension diminuera graduellement et cette fois jusqu'à zéro.

Ce qui se passe avec le chlorure d'argent a lieu aussi avec les autres chlorures Ainsi, M. Isambert s'appuyant sur les conclusions de M. Debray, a pu arriver à découvrir des combinaisons nouvelles et à fixer définitivement la composition et les circonstances de formation d'un certain nombre de composés sur lesquels les chimistes étaient loin d'être d'accord. De la même manière, M. Ditte a pu arriver à distinguer les combinaisons différentes que l'acide silénieux et les sulfates de mercure forment avec un même hydracide.

Les conclusions de H. Debray ont été contestées à l'étranger.

M. Naumann a étudié l'efflorescence du sulfate de cuivre (CuO. S $O^3$, + 5 H 0), et de ses recherches il conclut que les lois de Debray doivent être rejetées. La mesure est trop absolue; sans doute la simplicité du phénomène observée avec le phosphate de soude, ne se reproduit pas avec tous les sels hydratés, et à priori l'on peut dire, que plus l'hydrate contiendra d'eau de cristallisation, plus sa dissociation sera simple; mais de là à rejeter le tout en bloc, serait tomber dans un extrême inadmissible comme nous le verrons.

A la suite des déterminations des tensions de la vapeur d'eau faites sur le sulfate de cuivre à 79°, et dans l'appareil d'Hoffman qui sert à prendre les densités des vapeurs, M. Naumann dit (*Bulletin de la Société chimique de Berlin* 1874) : La théorie prévoit pour chaque température une tension de vapeur bien déterminée, pour un hydrate qui est, et reste de composition parfaitement uniforme dans toutes ses parties. Mais en pratique, cette homogénéité du corps solide ne peut guère subsister. En effet, lorsque par la chaleur l'eau s'est dégagée, et que par la suite les particules d'abord désséchées ont repris de l'eau, l'état du cristal et par suite la tension de vapeur émise éprouvent des variations continuelles.

Un cristal maintenu dans le vide à la température de 79° (alcool bouillant) blanchit inégalement à sa surface. Les parties en contact avec le mercure, ou avec le verre, changent plus vite de couleur ; mais avec le temps les taches blanches gagnent peu à peu toute la surface du cristal, tandis que les parties blanches au début deviennent vertes. Ces changements continuels montrent qu'il ne peut être question de tension permanente, qu'autant que la masse du cristal a pris une coloration uniforme, et ce résultat demanderait des mois entiers.

Lorsque le cristal est assez petit, les changements de composition se produisent plus rapidement ; au bout de quelques heures, on pourrait croire que l'équilibre est atteint. Mais en prolongeant encore la température ou même en l'abaissant un peu, on constate que la tension continue à s'accroître. Les résultats ne sont pas constants, lorsque l'on cherche à répéter plusieurs fois l'expérience avec un même sel.

Pour obtenir des tensions analogues aux précédentes par un nouvel échauffement, il faut que le refroidissement ait été conduit avec des précautions particulières, en cherchant à faire absorber la vapeur peu à peu, et par tout l'ensemble du cristal.

Enfin, les cristaux translucides, compactes, à bords tranchants, à surface lisse, donnent une tension moindre que les cristaux criblés de fentes.

On le voit, tout le débat roule sur l'état des cristaux, et l'on ne saisit pas comment M. Naumann, parlant de semblables expériences, a pu émettre des conclusious si défavorables ; que, par suite de la compacité des cristaux, la tension limite soit très lente à s'établir, cela n'étonnera personne, mais ce sont là des conditions qui sont de nature à compliquer un phénomène, mais non à infirmer une loi.

M. Wiedemann a complété de son côté les recherches de Debray, et il est arrivé aux mêmes résultats que le savant français (Annales de Poggendorff 1874).

Dans son mémoire, il insiste sur les précautions à prendre pour éviter les perturbations. La température étant maintenue constante pendant une demi-heure au moins avant l'observation, après les dix premières minutes la tension ne varie plus que très lentement ; les résultats ne sont bien réguliers que si l'on a soin avant d'employer les cristaux de les sécher longtemps dans le viole au-dessus de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'ils présentent à la surface une pointe d'efflorescence.

Les recherches ont porté sur le sulfate de magnésie, de zinc, de fer et de cobalt.

Les singularités que nous avons relevées dans la dissociation des systèmes non homogènes, rapprochées, constituent un tout intéressant, et donnent à l'application du principe des surfaces de séparation un puissant appui. On les conçoit si on considère, comme nous l'avons dit à plusieurs reprises, la dissociation comme un équilibre qui s'établit entre l'affinité et l'action décomposante de la chaleur. Mais il convient aussi de tenir compte des modifications qui surviennent au cours des expériences. La chaleur provoque des transformations capables de défigurer complètement les corps. Qui pourrait reconnaître le phosphore blanc dans le phosphore rouge, sans un examen approfondi? Les sesquioxydes chauffés au rouge brûlent avec incandescence, et en même temps, il semble que leur affinité pour les acides ait subi le même sort. L'oxyde de fer, par exemple, offre une résistance très marquée à l'acide chlorhydrique après calcination, au contraire à l'état hydraté il est dissous facilement. Le chlore attaque avec la dernière énergie l'oxyde jaune

de mercure, tandis que son action sur l'oxyde rouge est beaucoup plus lente; enfin, il n'est pas jusqu'aux propriétés physiologiques qui ne reflètent la différence considérable entre un même corps obtenu à basse température, et celui qui a subi une haute température, ou bien a été cuit, selon l'expression de Chevreul. Dans ces conditions la loi subsiste, bien qu'elle soit souvent masquée par des complications, provenant d'agrégations nouvelles, et de la lenteur avec laquelle elles manifestent leur affinité pour le corps qu'elles ont émis.

---

# CHAPITRE II

**Dissociation dans les milieux homogènes.**

---

*Dissociation de l'acide carbonique.* — Il suffit de faire passer un courant d'acide carbonique bien pur dans un tube de porcelaine étroit rempli de fragments de porcelaine et chauffé dans un fourneau à réverbère à haute température (1200° à 1300°). Les gaz, à leur sortie du tube, se rendent dans de longs tubes remplis d'une solution de potasse qui les sépare de l'acide carbonique en excès.

Dans une expérience, l'acide carbonique sortant de l'appareil avec une vitesse de 8 lit. 83 à l'heure, cessait d'être complètement absorbé ; il donnait, dans ce temps, 20 à 30 cent. cubes d'un gaz explosif dont la composition était :

| | |
|---|---|
| Oxygène. . . . . . . | 30 |
| Oxyde de carbone. . | 62.7 |
| Azote . . . . . . . . | 7.7 |

L'acide carbonique est donc décomposé par la chaleur en

oxyde de carbone et oxygène, et si ces gaz ne se combinent pas en arrivant dans les parties plus froides de l'appareil, cela tient évidemment à la difficulté avec laquelle leur mélange s'enflamme, lorsqu'il est dilué dans un gaz inerte tel que l'acide carbonique.

Remarque : La même quantité d'acide carbonique, arrivant dans des tubes à potasse, semblables à ceux de l'expérience, donnait au bout du même temps 1 cent. cubes 4 de gaz contenant :

| | |
|---|---|
| Oxygène. . . . . . | 14 |
| Azote . . . . . . . . | 86 |

Ce qui explique la présence de l'azote dans les gaz recueillis dans la première expérience.

*Dissociation de l'acide sulfureux.* — M. Deville employait son appareil chaud-froid dans lequel le tube traversé par l'eau froide était recouvert d'une couche épaisse d'argent pur. Ce métal est, comme on le sait, sans action sur l'acide sulfureux même à 300°, à plus forte raison à 10° de température à laquelle il était maintenu pendant l'expérience.

L'appareil chauffé à 1200°, on y faisait passer de l'acide sulfureux sec et pur pendant quelques heures, et l'on constatait à la fin de l'expérience que le tube d'argent était fortement noirci et sulfuré à la surface, et couvert en outre d'une couche d'acide sulfurique anhydre qui attirait immédiatement l'humidité de l'air, et produisait un abondant précipité par le chlorure de baryum.

L'acide sulfureux, considéré jusqu'alors comme indécomposable par la chaleur, se résout donc en soufre et oxygène, qui, rencontrant de l'acide sulfureux en excès, donne de l'acide sulfurique anhydre.

*Dissociation de l'acide chlorhydrique.* — Dans une première

expérience, M. Deville avait recouvert son tube refroidi de teinture de tournesol, que le chlore mis en liberté devait décolorer, mais comme l'action de ce gaz sur le tournesol sec est très faible, et que la quantité de chlore mise en liberté est elle-même très minime, il n'obtint d'autre résultat que de rougir sa teinture par l'acide chlorhydrique. Au moins cette expérience montrait la faible élévation de température éprouvée par le tube métallique au milieu de l'enceinte incandescente qui l'entourait, puisqu'une matière organique persistait à sa surface. En amalgamant légèrement la surface de son tube argenté, M. Deville put constater que dans le passage de l'acide chlorhydrique, il s'était formé un peu de chlorure de mercure et d'argent ; en effet, en mouillant le tube avec de l'ammoniaque, le tube noircit et l'ammoniaque s'empare d'une petite quantité de chlorure d'argent. De plus on peut recueillir quelques centimètres cubes d'un gaz inflammable, composé principalement d'hydrogène. Ainsi donc l'acide chlorhydrique est difficilement décomposable, il n'éprouve qu'une légère dissociation vers 1300°. Il n'est pas inutile de remarquer que le passage de l'étincelle d'induction à travers les gaz carbonique, sulfureux et chlorhydrique, produit bien les mêmes effets que l'appareil précédent, ce qui justifie l'idée de M. Deville sur le mode d'action de l'étincelle sur les corps qu'elle décompose.

*Dissociation de l'acide iodhydrique.* — On doit à G. Lemoine des recherches étendues et intéressantes sur la dissociation de l'acide iodhydrique. Il s'agit là d'un composé simple qui peut prendre naissance par l'union directe des éléments et se résoudre, par une réaction inverse, en ses composants, ces phénomènes donnant lieu à des effets thermiques peu marqués, le cas est donc bien choisi ; la méthode consistait à chauffer pendant un mois, d'une part, l'acide iodhydrique

et de l'autre un mélange d'hydrogène et d'iode à des températures déterminées, dans des ballons scellés. L'expérience terminée, l'hydrogène libre était dosé par l'eudiomètre.

L'acide iodhydrique se décompose à la même température à laquelle l'hydrogène se combine avec l'iode gazeux, mais aucune de ses réactions n'est complète dans un espace limité, l'action directe étant balancée en quelque sorte par l'action inverse. Il s'établit donc entre les éléments et l'acide iodhydrique un état d'équilibre auquel le système arrive d'autant plus rapidement, que la température est plus élevée. A 440° (soufre bouillant), l'équilibre est presque établi au bout d'une heure, à 350 (mercure bouillant), au bout de quelques jours, à 265 (bain d'huile), au bout de quelques mois.

La vitesse de réaction s'accroît en conséquence avec la température ; la pression la fait varier de même. On arrive plus vite à l'équilibre lorsque le système gazeux est soumis à une forte pression, c'est-à-dire lorsque les molécules sont très rapprochées les unes des autres. Au contraire, dans les gaz raréfiés, l'équilibre est plus long à s'établir.

La limite à laquelle s'arrête la décomposition (ou réciproquement la combinaison), est pareillement sous la dépendance de la température. Plus la température est élevée plus la décomposition de l'acide iodhydrique est complète ; il en est de même pour d'autres cas de dissociation, par exemple pour le bromhydrate d'amylène étudié par Wurtz et pour le chlorhydrate d'oxyde de méthyle de M. Friedel.

L'augmentation de la pression relève, quoique faiblement, la limite de la combinaison ou abaisse celle de la décomposition. Ainsi la limite de la décomposition étant de 23 °/₀ à 440° sous une pression de 0 atmosphère 5, cette proportion s'est abaissée à 20 °/₀ pour la même température et pour une pression 10 fois plus forte.

M. G. Lemoine a étudié pareillement l'influence de la masse dans la combinaison de l'iode et de l'hydrogène. Lorsqu'au lieu de mélanger les deux éléments à équivalents égaux, on emploie un excès de l'un ou de l'autre, on constate que cet excès donne de la stabilité à l'acide iodhydrique.

M. Wurtz était arrivé à la même conclusion en ce qui concerne le perchlorure de phosphore; un excès d'un des éléments, le protochlorure, par exemple, donnant de la stabilité au composé, il en est de même de la combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle étudiée par M. Friedel.

Il est donc établi que l'inégalité dans les rapports atomiques des composants modifie considérablement la grandeur de la limite, à laquelle s'effectuent les combinaisons, à une température donnée, mais en étudiant cette influence de la masse, il a été impossible de la dégager des variations par sauts brusques.

*Dissociation du perchlorure de phosphore.* — Les recherches que nous allons mentionner ont eu surtout pour but la détermination des densités de vapeur des composés dont la formule correspondrait à 8 volumes de vapeur (équivalents), ou à 4 volumes (atomes).

L'on sait la relation qui existe entre la densité d'un corps et son équivalent; nous avons déjà dit que cette relation était une conséquence de la loi d'Avogadro, et que certains corps, tels que le perchlorure de phosphore, le calomel, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'hydrate de chloral, etc. donnaient pour densité de vapeur des chiffres s'accordant avec une formule double de celle qui est généralement admise.

Le perchlorure de phosphore a été l'un des premiers étudiés dans cet ordre d'idées. A la suite des déterminations de Cahours on avait admis que la molécule de perchlorure de

phosphore répondait à 3 volumes (at.), ou à 6 volumes (éq.). Wurtz a montré que la température qui volatilisait ce composé était suffisante pour le dissocier en protochlorure et chlore $PhCl^3 + Cl^2$, en sorte que le nombre obtenu représentait la densité de vapeur d'un mélange, et non d'une combinaison intacte. Cahours avait observé que cette densité diminue à mesure que la température s'élève, pour devenir presque théorique à 336°, il a trouvé en effet 3,65 au lieu de 3,61. Le mélange occupe alors 8 volumes sous l'équivalent. Wurtz a repris la même étude ; en faisant diffuser la vapeur dans l'air et à des températures relativement faibles, 129°-145°, il a obtenu des nombres variant entre 6,63 et 6,55. MM. Troost et Hautefeuille, en opérant dans le vide, sont arrivés à des chiffres s'écartant des précédents, ainsi on aurait, d'après Wurtz à 145° pour densité du perchlorure 6,33, et d'après MM. Troost et Hautefeuille 6,14 à 144° 7 ; la cause de l'écart réside dans le mode d'opérer qui est différent, mais elle est sans conséquence pour ce qui concerne l'ensemble du résultat, à savoir que la décomposition devient de plus en plus manifeste à mesure que la température s'élève, au delà de 300°, la densité correspond à 8 volumes.

Wurtz a étudié aussi l'influence de l'excès de l'un des corps, en déterminant la densité de vapeur du perchlorure en présence d'un excès de protochlorure, il trouve qu'alors on se rapproche du nombre correspondant à 4 volumes de vapeur. La dissociation est donc d'autant moins prononcée qu'elle s'effectue en présence d'un plus grand excès de l'un des corps constituants.

MM. Troost et Hautefeuille ont soulevé des objections importantes. Ils ont fait remarquer que l'on ne peut appliquer la loi de Dalton, d'après laquelle la force élastique d'une vapeur est la même dans le vide ou dans un gaz, au mélange

gazeux de perchlorure et de protochlorure de phosphore, en effet, le protochlorure est loin d'être un gaz parfait, sa dilatation et sa compressibilité s'éloignent des valeurs théoriques.

Ces critiques s'adressent plutôt aux valeurs numériques données par Wurtz qu'au sens général qu'en a déduit le célèbre chimiste.

*Dissociation du calomel.* — D'après la densité de sa vapeur on devrait lui assigner le poids moléculaire 235,5, ce qui conduirait à la formule HgCl, au lieu de $Hg^2$ Cl. M. Odling avait avancé que dès la température de 440°, la vapeur de calomel se dédouble en mercure et sublimé corrosif. Debray a repris l'etude de cette décomposition ; en appliquant le tube chaud-froid de Sainte-Claire-Deville, il a observé que la décomposition ne commence qu'à 440°, et que l'on ne peut admettre un dédoublement complet. M. Marignac est arrivé au même résultat par l'étude de la chaleur latente de volatilisation ; enfin d'après MM. Erlenmeyer et A. Le Bel la dissociation serait plus prononcée que le veulent les chimistes précédents. Quoi qu'il en soit, les réactions chimiques rendent probable une dissociation avancée ; on sait en effet avec quelle facilité il est dédoublé en mercure et sublimé, non seulement par les alcalis, mais par les chlorures et iodures alcalins, et même par des composés sans action apparente, comme l'acide cyanhydrique. La formule $Hg^2$ Cl. paraît donc être la plus probable.

*Dissociation du sulfhydrate d'ammoniaque.* — Ce composé paraît ne pas exister à l'état de vapeur, et n'être en cet état qu'un mélange des deux gaz hydrogène sulfuré et ammoniaque.

M. Horstmann a d'abord formulé cette conclusion à la suite

de ses recherches et a soulevé des contestations mais M. Salit les a appuyées en montrant que l'hydrogène sulfuré et le gaz ammoniaque se rencontrant à une température variable entre 60° et 86°, ne donnaient lieu à aucun dégagement de chaleur; d'autre part MM. Engel et Moitessier sont arrivés à la même conclusion par une voie détournée. En mélangeant dans une éprouvette un volume d'hydrogène sulfuré et deux volumes de gaz ammoniaque, il y a concentration à la température de 170° de $^{2}/_{3}$ et il reste un volume d'ammoniaque libre. $S^2$ Az. $H^4$ n'existe donc pas à 17°. Si l'on porte l'éprouvette où a eu lieu la combinaison à une température de 48°, il y a dédoublement complet et les trois volumes primitifs sont régénérés; nous verrons plus loin qu'ici encore on n'est pas d'accord.

*Dissociation de l'hydrate de chloral.* — Peu de questions ont soulevé autant de controverses et suscité des expériences plus nombreuses, et malgré tout la solution reste pendante; pour les uns l'hydrate de chloral serait une combinaison moléculaire non suivie de condensation formée de quatre volumes de chloral anhydre, et quatre volumes de vapeur d'eau (Eq$^{ts}$); pour l'école atomiste, l'hydrate de chloral est composé des mêmes éléments, mais ils ont subi une condensation qui amène ce composé à avoir une formule répondant à deux volumes de vapeur. Toute la question roule dès lors sur l'ensemble suivant: si l'équivalent correspond à huit volumes, la densité de la vapeur, étant la même pour la combinaison que pour le mélange physique des deux corps, elle ne pourra servir à manifester la dissociation. Si, au contraire, il y a dissociation le problème revient à savoir si elle est complète ou partielle; si elle est complète, le doute ne subsiste plus, et l'on retombe dans le cas du perchlorure de phosphore, mais si elle est partielle, on peut invoquer la présence d'une

certaine quantité de vapeur d'hydrate de chloral avec une densité correspondant à huit volumes. De là toutes les discussions sur ce sujet, et d'ailleurs sur tous les analogues que nous avons signalés.

Démontrons d'abord qu'il y a dissociation. Wurtz prend deux tubes barométriques renfermant avec de l'acétate de potassium cristallisé l'un du chloroforme, l'autre de l'hydrate de choral; les deux tubes étant portés à la même température, on introduit dans chacun d'eux de l'oxalate de potassium cristallisé; dans le second tube, le niveau du mercure ne varie pas, dans le premier, au contraire, le mercure s'abaisse en raison de la tension de dissociation de l'eau de cristallisation de l'oxalate. On en déduit que si dans le tube qui contient l'hydrate de chloral le niveau ne varie pas, cela tient à la tension de la vapeur d'eau émise par l'hydrate.

Ce point établi, reste à savoir si la dissociation est totale à la température de volatilisation de l'hydrate.

Pour M. Wurtz, cela ne faisait aucun doute, mais M. Troost ne partage pas cette opinion, à cette occasion, il a introduit dans ces études une méthode très ingénieuse; elle consiste à placer dans la vapeur dont la tension de dissociation est F, pour une température T, un sel hydraté dont la tension de dissociation soit à T inférieure à la tension F/2, qui serait propre à la vapeur d'eau, si l'hydrate de chloral était entièrement dédoublé en ses éléments.

Si la décomposition est complète, le sel hydraté se trouvant dans une atmosphère trop humide ne se dissocie pas, si l'hydrate n'est pas décomposé, le sel cède de la vapeur d'eau comme dans un gaz sec, et la tension devient (F + f) à T°. Si enfin la décomposition est partielle, on aura des valeurs intermédiaires.

Ainsi posée, la question semble ne présenter aucune diff-

culté, et cependant Wurtz d'un côté et M. Troost de l'autre, sont arrivés à des résultats entièrement opposés. Ainsi d'après le premier chimiste, l'oxalate de potassium ne fournit pas de vapeur d'eau à 79°, dans une atmosphère de chloral hydraté, renfermant de la vapeur d'eau sous une pression égale ou supérieure à la tension de dissociation du sel à 79°. Or, d'après M. Troost, à cette température et dans les conditions ci-dessus, le sel abandonnerait de la vapeur d'eau, d'où il en résulterait que l'hydrate de chloral ne serait pas dissocié.

J'ai rapporté plus haut les recherches de Naumann sur le sulfate de cuivre, et dit que la différence dans les résultats obtenus, comparés à la dissociation du carbonate de chaux, provenaient surtout de la grande lenteur avec laquelle s'établit la tension définitive d'un sel hydraté, il semble que la même cause soit ici encore l'origine des contradictions.

Enfin, il est acquis que l'hydrate est dissocié; aux objections de M. Troost sur la décomposition complète à la température de volatilisation, il convient d'ajouter la remarque de M. Berthelot; ce chimiste a observé que la rencontre de la vapeur de chloral anhydre et d'eau à 100°, donne lieu à un dégagement de chaleur, d'où l'on a conclu que la vapeur de chloral n'était pas entièrement décomposée, et qu'il existait une portion de chloral hydraté à cette température.

MM. Engel et Moitessier ont reconnu que l'hydrate de chloral ne se volatilise pas dans la vapeur de chloral anhydre, sous une tension supérieure à la tension de la dissociation à laquelle on opère. Se fondant sur ces données, ils ont observé le fait suivant. Si l'on introduit de l'eau dans la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate, le mercure ne s'abaisse pas dans le tube, comme cela arriverait si la vapeur d'hydrate de chloral

existait à cette température, au contraire il s'élèvera dans le tube.

A la suite de ces recherches étendues au sulfhydrate d'ammoniaque, au carbonate anhydre d'ammoniaque ou carbamate d'ammoniaque, à l'hydrate de butylchloral etc. MM. Engel et Moitessier ont formulé la loi suivante : si l'on met un corps dissociable en présence d'un seul des produits de sa dissociation, à une tension égale ou supérieure à la tension de dissociation à laquelle on opère, ou en présence d'un mélange en proportions quelconques des composants, pourvu que la somme de leur tension soit égale à la tension de dissociation, la dissociation n'aura pas lieu.

M. Isambert a contesté d'une façon générale l'exactitude de la loi précédente. Ses recherches sur le carbonate d'ammoniaque, et sur le sulfhydrate de la même base, l'ont conduit à admettre que la tension totale en présence d'un excès des composants est toujours supérieure. à une température donnée, à la tension de dissociation du carbonate dans le vide, à la même température.

Nous avons cité les opinions diverses pour montrer que la question est loin d'être tranchée, on peut dire qu'il existe autant de preuves pour que contre la formule du chloral ($C^2HCl^3O, H^2O$) = 4 volumes.

# CHAPITRE III

**Dissociation des sels par l'eau.**

---

Dans ce qui précède, nous avons montré que la dissociation n'était qu'une décomposition partielle, que pour une température donnée il existait une tension fixe ou tension de dissociation qui limitait la décomposition, c'est-à-dire que celle-ci était essentiellement sous la dépendance des rapports qu'il peut y avoir entre une vapeur et l'espace dans lequel elle se répand.

Dans l'action de l'eau sur certains sels, nous retrouverons les mêmes lignes générales. D'abord, décomposition partielle; elle se manifeste lorsque l'on vient à étendre d'eau la solution d'un sel décomposable par ce véhicule; le nitrate neutre de bismuth par exemple est scindé en un sel basique, contenant moins d'acide que le sel neutre, et en acide nitrique qui vient balancer l'action de l'eau, l'équilibrer par cela même, et maintenir en solution une partie du sel primitif.

L'expérience montre que les combinaisons salines dissociables se dissolvent sans altération dans l'eau, lorsqu'elle con-

tient un poids determiné d'acide libre, soit 82 grammes d'acide nitrique au litre, pour le nitrate de bismuth ; 67 d'acide sulfurique, pour le sulfate de mercure ; 159 d'acide chlorhydrique pour le chlorure d'antimoine; le poids d'acide dissous marque la limite d'équilibre. En effet lorsque le sel neutre est mis en contact d'une solution renfermant la dose limite d'acide, il se dissout suivant son coefficient de solubilité; lorsque le poids d'acide se trouve en deçà, ou au delà de ladite limite, ou des chiffres cités, on obtient deux réactions inverses pour un but final identique.

Dans le premier cas, le sel neutre est décomposé jusqu'à ce que la limite d'acide libre soit atteinte; dans le second, l'acide libre entre en combinaison avec le sous-sel, jusqu'à ce que la même limite soit atteinte, ce qui conduit au même résultat, mais par deux routes opposées; comme dans la dissociation du carbonate de chaux, on fait du carbonate lorsque la tension du gaz carbonique est supérieure à la tension de dissociation, ou on défait le même carbonate quand on diminue la pression du gaz, et dans les deux cas on obtient une même tension gazeuse.

La limite est indépendante des poids de sel basique ou neutre excédents; elle n'est pas influencée par les corps étrangers sans action chimique sur les combinaisons mises en expérience; comme pour une vapeur saturée, sa tension limite est indépendante du poids du liquide ou du solide générateur, et de la présence d'un gaz inerte.

Toutefois elle varie avec la température, et en général avec toutes les causes qui modifient la composition de la liqueur. Il y a plus, nous avons vu que l'efflorescence du phosphate de soude s'effectuait en deux phases correspondant à deux hydrates, l'un à 24 H O, l'autre à 14 H O, propres à chacun des hydrates, et que l'existence de deux tensions maxima pou-

vait servir à les définir. Nous retrouvons ici les mêmes phénomènes; à la température ordinaire l'eau décompose le nitrate neutre de bismuth en sous nitrate, $BiO^3$, $AzO^5$, et acide nitrique, tant qu'elle ne contient pas 87 grammes d'acide libre par litre; à 100°, le dédoublement est différent, la limite ou quantité d'acide libre est changée, en effet le sel précédent $Bi\ O^3\ Az\ O^5$ est dédoublé en un sel plus basique $2\ Bi\ O^3\ Az\ O^5$, et acide nitrique libre; et cela jusqu'à ce que la solution renferme 5gr 2 d'acide nitrique au litre. On voit que la décomposition du nitrate neutre de bismuth s'effectue en deux étapes, à chacune d'elle correspond une dose particulière d'acide libre, 87 grammes pour le sous-nitrate, 5,20 pour le sel basique, $2\ Bi\ O^3$, $Az\ O^5$.

La décomposition par l'eau du sulfate de mercure, du chlorure d'antimoine, du nitrate de bismuth était connue depuis longtemps, mais c'est M. Ditte qui les a soumis le premier à une étude approfondie; les résultats obtenus, consignés dans plusieurs mémoires, ont permis de rapprocher le dédoublement de ces sels des phénomènes de dissociation.

Nous allons décrire l'action de l'eau sur le sulfate de mercure et sur le nitrate de bismuth; pour les autres combinaisons, aussi bien que pour ce qui est relatif à la dissociation par les solutions salines, par les liquides autres que l'eau, le lecteur trouvera dans l'encyclopédie chimique T. Ier, 1er Fascicule, tous les détails que nous ne pouvons insérer ici.

*Dissociation par l'eau du sulfate de mercure.* — L'eau pure décompose le sulfate-neutre de mercure $HgO,SO^3$, en sel basique $SO^3,3HgO$ et acide sulfurique libre :

$$3\ (SO^3,HgO) + (n+2)\ HO = SO^3,3HgO + 2SO^3,HO + nHO.$$

Le sel basique se dépose en partie, et une autre portion de-

meure en dissolution dans la liqueur acide. L'eau renfermant de l'acide sulfurique agit de la même manière tant que l'acide ne surpasse pas 67 grammes au litre.

Les phénomènes qui se produisent ici, dépendent uniquement du rapport existant entre l'acide sulfurique libre et l'eau, dans la liqueur qui se trouve en contact avec le précipité lorsque l'équilibre est établi.

Pour les analyser plus nettement, opérons avec des dissolutions aqueuses d'acide sulfurique prises à une température fixe de 12 degrés, et sous des concentrations diverses, mais telles que la liqueur ne contienne pas plus de 67 grammes d'acide sulfurique par litre. Une liqueur de ce genre mise en présence du sulfate tribasique en dissout une certaine quantité, conformément aux lois connues des coefficients de solubilité ; le coefficient varie avec le degré d'acidité de la liqueur et avec la température.

Si on la met au contraire en présence du sulfate neutre $SO^3,HgO$, celui-ci sera décomposé en général en acide libre et sulfate tribasique. L'acide libre ainsi produit accroît la dose d'acide sulfurique déjà dissoute, et il se dissout une quantité de sulfate tribasique proportionnelle au coefficient de solubilité de ce sel dans la liqueur acide, renfermant à la fois l'acide initial, et l'acide additionnel produit par la décomposition. Les phénomènes, je le répète, dépendent uniquement du rapport qui existe entre l'acide sulfurique et l'eau.

Ils sont modifiés si le poids de l'acide ($SO^3HO$) contenu dans un litre vient à surpasser 67 grammes ; qu'il s'agisse de l'acide initial, dans le cas où l'on opère sur le sulfate tribasique, ou de l'acide total, dans le cas où il résulte à la fois de l'acide initial et de l'acide additionnel produit par la décomposition du sulfate neutre. Dans ces conditions, à la température de 12 degrés, le sulfate neutre cesse d'être décomposé par la li-

queur ; il se dissout intégralement ou du moins jusqu'à une certaine limite marquée par des coefficients spéciaux de solubilité, qui dépendent de la composition de la liqueur acide.

Réciproquement, une telle liqueur acide, renfermant plus de 67 grammes d'acide au litre, dissout le sulfate basique en formant un sulfate neutre, ce qui diminue la dose de l'acide libre, jusqu'à ce que la composition de la liqueur ait été ramenée à ne plus renfermer que 82 grammes d'acide libre par litre.

Ce poids d'acide dissous marque donc la limite d'équilibre qui sépare les deux réactions inverses, réactions capables, l'une de transformer le sulfate basique en sulfate neutre par addition d'acide sulfurique, l'autre au contraire de transformer le sulfate neutre en sulfate basique insoluble, par perte d'acide sulfurique. Cette limite est indépendante des poids de sulfate basique ou neutre excédents, que ces sels soient dissous dans la liqueur ou demeurent insolubles. Ce qui est une conséquence du principe des surfaces de séparation. La limite n'est pas non plus influencée sensiblement par les corps étrangers, je dis ceux qui n'exercent pas d'action chimique propre sur les sulfates de mercure, tels que les acides chlorhydrique, azotique, acétique. Mais elle varie avec la température, la quantité d'acide sulfurique libre qui définit cette limite étant d'autant plus grande, c'est-à-dire la décomposition du sel neutre par l'eau d'autant plus avancée, que la température est plus élevée.

*Dissociation du nitrate de bismuth.* — $Bi\,O^3, 3\,Az\,O^5, 9\,H\,O$. Ce sel est, comme le sulfate de mercure, instantanément décomposé par l'eau froide qui lui enlève de grandes quantités d'acide nitrique, en donnant un précipité blanc cristallisé de sous-nitrate $Bi\,O^3, Az\,O^5, H\,O$. Tout se passe comme avec le

sulfate de mercure; le sous-nitrate se dissout partiellement dans la liqueur jusqu'à la saturer.

Quand la proportion d'acide nitrique libre atteint 82 grammes environ, la décomposition cesse, et le nitrate neutre se dissout simplement. Si l'on ajoute alors de l'eau ou de l'acide nitrique, la décomposition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle renferme la quantité limite d'acide libre, en cédant au sous-nitrate si elle contenait tout d'abord davantage, et décomposant le sel neutre dissous si elle en renfermait moins.

C'est donc ici encore l'acide nitrique libre qui régit la formation ou la destruction du sel neutre, et si les autres éléments (nitrate neutre et sous-nitrate) que la liqueur renferme ont une influence quelconque, elle est de l'ordre des erreurs d'expérience et par suite elle échappe à l'observation.

Enfin, lorsqu'à une dissolution acide de nitrate neutre de bismuth on ajoute de l'eau en quantités de plus en plus grandes, du sous-nitrate se précipite, et la liqueur revient toujours à son degré de concentration limite, tant qu'il reste du nitrate neutre en dissolution ; mais la quantité d'eau allant en augmentant sans cesse, ce sel disparaît entièrement, la quantité d'acide libre, désormais inférieure à 82 grammes, diminue, et l'on ne retrouve plus dans la solution que du sous-nitrate dissous, dans la proportion indiquée par la courbe de solubilité de ce sel.

Quand on chauffe une solution acide de nitrate neutre, on voit encore apparaître le précipité cristallisé de ce sous-sel, et celui-ci se redissout dans la liqueur refroidie au bout d'un temps plus ou moins long. C'est que la quantité minima d'acide nitrique libre qu'une solution doit renfermer pour ne pas décomposer le nitrate neutre, augmente quand la température s'élève, et qu'alors le sel neutre se dédouble en abandonnant à la liqueur l'acide nitrique qui lui manque pour at-

teindre le degré de concentration limite qui correspond à la température considérée. Comme le refroidissement ramène les conditions primitives, cet acide, désormais en excès, s'unit au sous-nitrate qui résultait de sa mise en liberté, lors de l'élévation de la température, et le précipité disparaît peu à peu.

*Dissociation du sous-nitrate de bismuth.* — Celui-ci, mis au contact d'une grande quantité d'eau froide, perd rapidement son éclat et sa forme cristalline. Il se décompose en acide azotique libre et en azotate plus basique dont la composition est $2\ Bi\ O^3,\ Az\ O^5$. L'eau chaude se comporte de la même manière, et la liqueur qui, à 100°, cesse de décomposer le sous-nitrate $Bi\ O^3,\ Az\ O^5$ contient 4 grammes environ d'acide libre par litre, elle dissout 1 gr. 3 de sous-nitrate, et une très faible quantité du composé $2\ Bi\ O^3,\ Az\ O^5$.

Quand on fait bouillir le sous-sel cristallisé avec de l'eau renfermant 4 grammes d'acide libre par litre ou une quantité un peu supérieure, la liqueur reste parfaitement limpide, et le sel garde son éclat ; mais, si en ajoutant de l'eau, on abaisse la proportion d'acide libre au-dessous de cette limite, le liquide devient immédiatement opalin, passe trouble à travers les filtres et les paillettes perdent leur brillant ainsi que leur forme cristalline. En remplaçant la liqueur par de l'eau pure, celle-ci s'acidifie de moins en moins jusqu'à ce que après plusieurs renouvellements successifs elle reste neutre ; le précipité, qui présente alors la composition $2\ Bi\ O^3,\ Az\ O^5$, paraît n'éprouver de la part de l'eau bouillante aucune action appréciable.

Si on verse, au contraire, dans la liqueur trouble quelques gouttes d'acide nitrique, dès que sa concentration dépasse la limite de 4 grammes par litre, elle s'éclaircit ; l'acide en excès

se combine avec une portion du sous-sel 2 Bi $0^3$, Az $0^5$, et celle-ci, redevenant du Bi $0^3$, Az $0^5$, reprend son éclat argentin et sa forme cristalline. Il se dissout intégralement dans la liqueur, lorsqu'on y ajoute des quantités d'acide un peu considérables.

**Sur la dissolution du chlorure de bismuth dans les solutions saturées de chlorure de sodium.**

Au cours de nos travaux sur les sels de bismuth, nous avons cherché à obtenir des solutions chimiquement neutres de ce métal. Le chlorhydrate d'ammoniaque d'abord, puis le chlorure de sodium et le nitrate de potasse nous ont permis d'atteindre ce but ; nous donnons ici un extrait de ces recherches parues dans le C. R. de l'Académie des sciences 1891 sur la dissolution de chlorure de bismuth dans les solutions saturées de chlorure de sodium.

» L'eau, on le sait, dissocie les sels de bismuth ; elle provoque dans leurs solutions un dédoublement suivi de la précipitation d'un sel basique, tandis que l'acide, dégagé de la combinaison, entre en solution et vient contribuer à maintenir la stabilité de la partie dissoute.

» Jusqu'ici on a eu recours aux acides pour éviter cette scission ; mais nous avons trouvé que certains sels ammoniacaux, et en particulier le chlorhydrate d'ammoniaque, s'opposent à l'action dissociante de l'eau et jouent, à l'égard du sel de bismuth, le rôle de l'acide ajouté pour le faire entrer en solution.

» On sature un volume quelconque d'acide chlorhydrique, de carbonate ou de sous-nitrate de bismuth, en ayant soin d'en laisser un léger excès ; après quelques heures de contact et quand le carbonate refuse de se dissoudre, on ajoute du chlo-

rhydrate d'ammoniaque en solution concentrée ; aussitôt l'acide, supplanté dans ses fonctions, devient apte à dissoudre le carbonate, que l'on ajoute par petites portions, et disparaît totalement, en donnant du chlorure de bismuth, soluble dans le sel ammoniac. On arrive aussi au même résultat en neutralisant avec une solution d'ammoniaque dans le chlorure d'ammonium, comme on le verra plus loin.

» Nous nous sommes assuré que, pris séparément, le pouvoir dissolvant du sel ammoniac est nul ou à peu près sur le carbonate et le sous-nitrate, et que, d'autre part, les réactions générales n'ont pas disparu. L'eau pure, par exemple, ajoutée à la solution précédente, détermine une précipitation de sel basique, tandis que la solution concentrée de sel ammoniac la laisse limpide et sans changement au moins apparent, ce qui permet de dire que le chlorure d'ammonium se borne à remplacer l'acide, ajouté pour dissoudre dans l'eau un sel de bismuth et éviter sa dissociation.

» Le sel ammoniac ne possède pas seul cette propriété, il la partage avec le chlorure de sodium, comme le prouvent les recherches suivantes :

» *Première expérience.* — $10^{cc}$ d'acide chlorhydrique titré contenant $30^{gr}$ 775 de H Cl gazeux par litre sont ajoutés à $90^{cc}$ d'eau distillée, au total $100^{cc}$. On introduit $3^{gr}$ d'oxyde de bismuth, et on laisse la liqueur se saturer. Après un contact suffisant, on sépare l'oxyde qui n'a pas été dissous, on le sèche et on le pèse. On trouve ainsi que $100^{cc}$ d'acide au $^1/_{10}$ ou $3^{cc}$,00775 H Cl ont dissous $1^{gr}$,50 d'oxyde de bismuth. Si l'on calcule d'après l'équation suivante la quantité d'acide

$$Bi^2O^3 + H\,Cl = 2\,(Bi\,Cl^3) + 3\,H^2\,O,$$

transformé en chlorure de bismuth par $1^{gr}$,50 Bi $O^2$, on obtient

le nombre 0,4775, d'où $2^{gr},60$ d'acide sont employés à maintenir la solution en équilibre.

» *Deuxième expérience.* — $20^{cc}$ du même acide contenant $6^{gr},155$ H Cl sont ajoutés à $80^{cc}$ d'eau distillée ; cette solution est saturée d'oxyde de bismuth. Le dosage de la partie non dissoute indique que $6^{gr},155$ H Cl se sont combinés avec $6^{gr},00$ d'oxyde.

» En calculant comme plus haut la quantité d'acide resté libre, on trouve $3^{gr},117$.

» *Troisième expérience.* — On mélange $30^{cc}$ d'acide avec $70^{cc}$ d'eau distillée ; cette solution, qui contient $9^{gr},2325$ de H Cl, est saturée d'oxyde de bismuth, elle en dissout $10^{gr}$ ; le poids d'acide non combiné s'élève alors à $4^{gr},557$.

» Chacune de ces solutions est ensuite saturée de sel marin et remise en présence de l'oxyde de bismuth.

» Le n° 1 a pu dissoudre $5^{gr},30$ d'oxyde, qui, ajoutés à $1^{gr},50$, donnent pour la quantité totale d'oxyde combiné 6,80 et le calcul indique que $3^{gr},0775$ H Cl exigeraient, pour la transformation complète en chlorure de bismuth, $6^{gr},584$ d'oxyde.

» Le n° 2 a pu dissoudre $7^{gr},25$ d'oxyde, or $(7,25 + 6,00) = 13,25$, et le calcul pour $6^{gr},155$ H Cl donne $13^{gr},160$ d'oxyde.

» Le n° 3 dissolvait 10,225 d'oxyde ; or $(10 + 10,25) = 20^{gr},25$, et le calcul pour $9^{gr},2325$ de H Cl indique $19^{gr},70$ d'oxyde.

» Ainsi donc, le chlorure de sodium se substitue à l'acide libre, qui s'opposait à l'action dissociante de l'eau sur les sels de bismuth, et cet acide, dès lors inutile, peut être complètement transformé en chlorure de bismuth.

**Sur la dissolution du chlorure d'antimoine dans les solutions saturées de chlorure de sodium.**

» Le chlorure d'antimoine $Sb\,Cl^3$, au contact de l'eau, subit une décomposition partielle qui le transforme en oxychlorure $Sb\,O\,Cl$. M. Ditte, en approfondissant la réaction, a trouvé que cette décomposition obéit aux lois générales formulées par H. Sainte-Claire Deville. Sans rien changer à la réaction provoquée par l'eau, sans modifier aucune des données générales qui ont permis de la classer dans les phénomènes de dissociation, il est possible de déplacer le rôle de l'acide, de lui substituer un sel, comme le chlorure de sodium, et d'obtenir une solution de chlorure entièrement neutre.

» *Dissolution de l'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique étendu.* — Avec de l'acide chlorhydrique à 37 pour 100 de H Cl, on prépare une série de solutions mesurant toutes le volume de 100cc, et contenant des quantités d'acide anhydre représentées par les nombres suivants : 5gr, 10gr, 15gr, 20gr, 25gr, 30gr, 35gr. Dans chacune de ces solutions, on introduit de l'oxyde d'antimoine et, après un contact suffisant, on filtre pour séparer le résidu, que l'on sèche et pèse. De son poids on déduit celui de l'oxyde qui a été dissous, et ce dernier, multiplié par 0,76, donnera le poids d'acide transformé en chlorure d'antimoine $Sb\,Cl^3$.

| | Poids H Cl employé. | Oxyde dissous. | Acide neutralisé. | Acide libre. |
|---|---|---|---|---|
| No 1........ | 5 | 0,028 | 0,2128 | 4,787 |
| No 2........ | 10 | 2,128 | 1,617 | 8,382 |
| No 3........ | 15 | 5,530 | 4,850 | 10,15 |
| No 4........ | 20 | 13.000 | 9,930 | 10,067 |
| No 5........ | 25 | 18,768 | 14,263 | 10,737 |
| No 6........ | 30 | 24,30 | 18,368 | 11,532 |
| No 7........ | 35 | 30,80 | 23,424 | 11,575 |

» Le Tableau ci-dessus indique les résultats obtenus. Si l'on cherche à interpréter tous ces résultats par une courbe, en prenant pour abcisses les quantités d'acide employées et pour ordonnées celles qui ont été neutralisées, on voit la proportion d'acide combiné suivre une courbe ascendante, tandis que, pour les quantités qui représentent l'acide libre, la courbe s'infléchit subitement vers le n° 3, suit une ligne brisée, et présente ce point particulier que, dans une solution renfermant 20gr d'H Cl pour 100, la moitié de ce poids peut être neutralisée par l'oxyde d'antimoine. On voit aussi que, lorsque la proportion atteint 15 pour 100, le poids d'acide qui reste libre est sensiblement constant pour toutes les solutions. Cette limite, fixe pour les conditions précédentes, est, comme dans tous les phénomènes de dissociation, variable avec le milieu dans lequel on opère ; elle peut être partiellement reculée, avec l'aide du chlorure de sodium et par voie directe ; ou bien supprimée totalement par voie indirecte, le chlorure d'antimoine se trouvant ainsi dissous par le chlorure de sodium seul.

» Nous nous occuperons d'abord du premiers cas. Les solutions précédentes sont mises en présence d'un excès de chlorure de sodium ; après douze heures de contact, on filtre et, dans chacune d'elles, ainsi saturée de sel, on introduit 4gr d'oxyde d'antimoine ; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, on sépare le résidu, que l'on sèche et pèse, et, du poids de l'oxyde entré en solution, on déduit celui de l'acide neutralisé et, partant, la portion de ce dernier qui reste comme résidu. Le Tableau ci-après contient les résultats obtenus.

| | Oxyde | | Poids de H Cl | |
|---|---|---|---|---|
| | introduit. | dissous. | combiné. | libre. |
| N° 1........ | 4 | 2,310 | 1,85 | 2,937 |
| N° 2........ | 4 | 2,50 | 1,90 | 6,483 |
| N° 3........ | 4 | 2,50 | 1,90 | 8,25 |
| N° 4........ | 4 | 2,70 | 2,05 | 8,01 |
| N° 5........ | 4 | 2,469 | 1,87 | 9,296 |
| N° 6........ | 4 | 2,315 | 1,75 | 9,782 |
| N° 7........ | 4 | 2,50 | 1,90 | 9,675 |

» L'inspection de la colonne qui contient le poids d'oxyde dissous montre qu'il est à peu près le même pour toutes les solutions ; la courbe qui représentera le poids de H Cl libre sera la même que la précédente, sauf qu'elle s'est uniformément rapprochée de l'axe horizontal. On aperçoit dès maintenant le rôle de l'acide chlorhydrique ; ce n'est plus lui qui règle le phénomène, il intervient seulement pour transformer l'oxyde en chlorure d'antimoine ; mais la proportion de ce dernier, qui entre en solution, dépend avant tout du chlorure de sodium. Les chiffres consignés dans le précédent Tableau marquent la limite de l'action de l'acide chlorydrique sur l'oxyde d'antimoine cristallisé, en présence du chlorure de sodium ; cependant, lorsque cet oxyde est à l'état naissant, la limite est encore reculée.

| | Poids de H Cl | |
|---|---|---|
| | combiné. | libre. |
| N° 1............................ | 2,00 | 4,115 |
| N° 2............................ | » | » |
| N° 3............................ | 3,15 | 4,348 |
| N° 4............................ | 3,30 | 4,108 |
| N° 5............................ | 3,70 | 5,596 |
| N° 6............................ | 3,86 | 5,922 |
| N° 7............................ | 3,80 | 5,875 |

» En effet, dans les solutions précédentes, on laisse couler une solution titrée de carbonate de soude dans le chlorure de

sodium, telle que $10^{cc}$ neutralisent $2^{cc}$ d'acide chlorhydrique à 37 pour 100, jusqu'à ce que le précipité qui se forme refuse de se dissoudre ; et, avec cette donnée, on calcule ensuite la quantité d'acide qui a été neutralisée. Le Tableau ci-dessus donne les résultats qui ont été obtenus.

» Toutefois, si dans chacune de ces solutions on introduit un excès de chlorure de sodium, bien que toutes les liqueurs en aient été au préalable saturées, on observe que le chlorure et l'oxyde d'antimoine, précipités par le carbonate alcalin, se dissolvent simultanément ; cette circonstance, outre qu'elle définit nettement le rôle du sel marin, laisse apercevoir dans quelle voie il convient de diriger les recherches, et permet aussi de supprimer totalement l'acide libre.

» Il suffit, en effet, d'introduire dans les solutions précédentes un excès de sel marin, et de neutraliser par la solution de carbonate ; on trouve qu'au moment où l'oxyde d'antimoine refuse de se dissoudre on a employé la quantité de carbonate de soude nécessaire et suffisante pour transformer tout l'acide chlorhydrique qui restait en chlorure de sodium.

» Afin de contrôler directement ce dernier point, on a fait l'expérience suivante : $15^{gr}$ de chlorure $Sb\,Cl^3$ sont dissous dans $30^{cc}$ d'acide chlorydrique à 37 pour 100, soit $11^{gr},10$ de H Cl ; on étend à $106^{cc}$, on sature de sel marin et on en laisse un excès. Dans cette liqueur, on fait arriver la solution alcaline jusqu'à ce que le précipité d'oxyde refuse de se dissoudre ; on trouve que $150^{cc}$ sont nécessaires et suffisants pour atteindre ce but; mais il correspond à $11^{gr}$, 10 de H Cl, et, dès lors, le chlorure d'antimoine est maintenu en solution par le chlorure de sodium, et cette solution, entièrement neutre, est stable.

# BIBLIOGRAPHIE


BERTHELOT. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1868, p, 1251.
Annales de physique et de chimie, t. XVIII, p. 168.
Bulletin de la Société chimique, t. XI, p. 431.
Annales de physique et de chimie, t. XVII.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1877, p. 679.
Bulletin de la Société chimique, 1868, p. 105.
Essais de mécanique chimique, p. 87.
Annales de physique et chimie, t. XVIII, p. 85.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1877, 2e semestre, p. 14; 1879, 2e semestre, pp. 271, 392, 1099; 1880, 1er semestre, pp. 112-491.
Annales de physique et chimie, t. XII et XX; 1862; 1863.

BINOT et ROSE. — Annales de physique et chimie, 1838, t. LXVII et LXVIII.

BINOT. — Annales de physique et chimie, t. LXX.

BIRNBAUM et MAHN. — Bulletin de la Société chimique, 1880.

BUNSEN. — Annales de Poggendorf, t. CXXI.
Annalen der Chemic und pharmacie, t. IX, p. 137.

H. CAUSSE. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1891; 1892; 1893.

CAHOURS. — Annales de physique et chimie, t. XX.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. XXI et LXIII.

DEBRAY. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXIV, 1867; t. LXXXVIII, 1879; 24 janvier 1881.

DEBRAY et DEVILLE. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1878; t. LXXVII; p. 126, année 1873; t. LXXXIII.

H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. — Leçons faites à la Société chimique de 1864.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1868.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXIII et LXXXIV.

H. Sainte-Claire-Deville et Troost. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXV, 1863; t. LXXXVIII, 1879.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1879, 2e semestre, p. 803; 1880, 1er semestre, p. 341; t. LXX, 1109-1201; t. LXXI, p. 30.

Dibbits. — Jahrsbericht der Chemie von Naumann, 1874.

Ditte. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1872, p. 980.
Annales scientifiques de l'École normale, 1872.

Favre. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXVIII, LXVI et LXXVIII.

Favre et Walson. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXX et LXXIX; p. 1023 et 1105 (1872).

Friedel. — Bulletin de la Société chimique, 1875, pp. 386, 529; 2e semestre, p. 281; 1875.

Guldberg et Waage. — Projet de l'Université de Christiania, 1887, 1er semestre.
Journal für praktische Chemie, 1879, t. XIX.

Gernez. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1867.

Gustaveson. — Annales de physique et chimie, 1874, t. II.

Hautefeuille. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXIV, p. 608.
Bulletin de la Société chimique, t. VII, p. 203.

Horstman. — Annalen der Chemie und pharmacie, 1877.
Annalen der Chemie und pharmacie, 1868, t. VI.

Isambert. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1878.
Annales scientifiques de l'École normale, 1868.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1878, p. 481.

Joulin. — Annales de physique et chimie, t. XXX.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1880.
Annales de physique et chimie, p. 398.

Kraft. — Gmelin Krant's Handbuch der Chemie, t. I, p. 389.

Lecoq de Boisbaudrant. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 2e semestre, 1874, p. 1491; 2e semestre, 1875, pp. 321, 393, 764.

LEMOINE. — Association française pour l'avancement des sciences. Lille, 1874.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1875.
Comptes-rendus de l'Académie des scienees, 1877.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1873.
Annales de physique et chimie, 5e année, t. XII.

MARIGNAC. — Bulletin de la Société, 1867, t. II, p. 2267.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1874, 1er trimestre.
Annales de physique et chimie.

MOITESSIER et ENGEL. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1879, pp. 1201 et 1359.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1878, p. 971.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1879, pp. 285 et 861.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1880, p. 97.

MYERS. — Bulletin de la Société chimique de Berlin, 1873; 1871.
Annalen der Chemie und pharmacie, 1871.

NAUMANN. — Annalen der Chemie und pharmacie, 1871, t. LXXXIV; t. CLIX; t. CLXXXVII.
Bulletin de la Société chimique de Berlin, 1886 et 1879.

PÉBAL. — Annales de physique et chimie, t. LXVII.

SALET. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXVI.

SCHLOESING. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, juin et juillet 1872.

TROOST. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 17 mars 1879.

TROOST et HAUTEFEUILLE. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1874, pp. 686, 817, 968; 1875, p. 788.
Annales de physique et chimie, 1874.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXIII, pp. 220, 233, 975; 1877, 1er semestre, p. 708, 2e semestre, pp. 32, 144, 400; 1878, 1er semestre, pp. 1021, 1396; 1879, 1er semestre, pp. 229, 306.
Annales de physique et chimie, 1878, t. XIII; 1881, t. XXII.

URBAIN. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1876.

VAUQUELIN et ROBINSON. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LVI.

VERNON HARCOURT et WILLIAMSON. — Philosophical tiansactions of the royal Society of London.

Widdman. — Annales de Poggendorf, p. 474.
Journal für praktische chemie, t. IX.

Wurtz. — Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LX, 1865; LXII; LXXVI; 1877, 1er semestre, pp. 979, 1262; 2e semestre, p. 50; 1878, 1er semestre, p. 1170; 1879, 2e semestre, p. 1062; 1879, pp. 190, 337, 429; 1880, pp. 24, 118, 337, 572.
Association française pour l'avancement des sciences. Bordeaux, 1872 Lyon, 1873.
Bulletin de la Société chimique, t. XIX, 1873.
Leçon faite à la Société chimique, 1863.

